

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-096671

(43)Date of publication of application : 10.04.2001

(51)Int.Cl.

B32B 25/04

(21)Application number : 11-262739

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 16.09.1999

(72)Inventor : IGAWA KATSUHIRO

CHINO KEISUKE

ASHIURA MAKOTO

(30)Priority

Priority number : 11209873

Priority date : 23.07.1999

Priority country : JP

(54) RUBBER LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber laminate suitably used for a rubber product capable of easily replacing only an abraded or damaged part.

SOLUTION: A rubber laminate is obtained by laminating a thermally reversible crosslinked rubber layer comprising a thermally reversible crosslinked rubber compsn. and a vulcanized rubber layer comprising a vulcanized rubber compsn.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

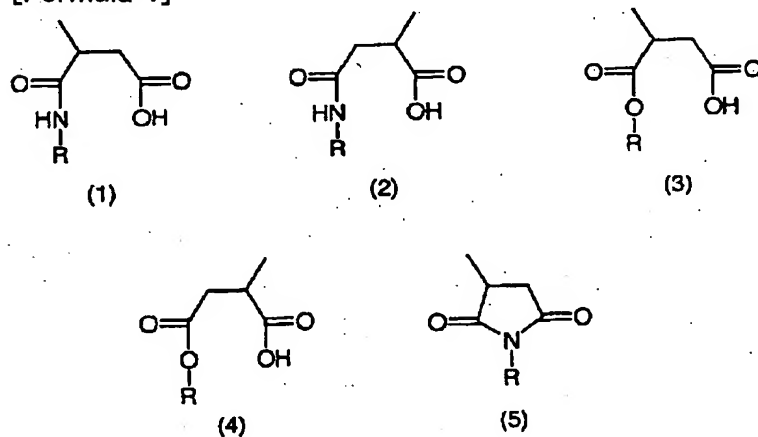
[Claim 1] The rubber layered product which comes to carry out the laminating of the heat reversible bridge formation rubber layer which consists of a heat reversible bridge formation rubber constituent, and the vulcanized-rubber layer which consists of a vulcanized-rubber constituent.

[Claim 2] The rubber layered product according to claim 1 whose content of the heat reversible bridge formation rubber in said heat reversible bridge formation rubber constituent is 30 - 100% of the weight of the total amount of polymers.

[Claim 3] The rubber layered product according to claim 1 or 2 which is denaturation rubber which has the reactive site which can form the hydrogen bond by at least one chosen from the group which the heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains becomes from a hydroxyl group, the first-class amino group, and the second class amino group, and at least one chosen from the group which it becomes from the third class amino group and a carbonyl group.

[Claim 4] The rubber layered product according to claim 3 in which the heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains has at least one radical of the following type (1), (2), (3), (4), and (5).

## [Formula 1]



(Rは複素環アミン)

[Claim 5] The rubber layered product according to claim 1 or 2 whose heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which has organic salt structure in a side chain.

[Claim 6] The rubber layered product according to claim 5 said whose organic salt structure is the organic salt structure of having the alkyl group of the shape of a straight chain of six or more carbon numbers.

[Claim 7] The rubber layered product according to claim 1 or 2 whose heat reversible bridge

formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which has the structure of cross linkage formed of a Diels-Alder reaction from conjugated diene structure and dienophile structure.

[Claim 8] The rubber layered product according to claim 1 or 2 whose heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which used the reaction of an acid-anhydride radical and a hydroxyl group for crosslinking reaction.

[Claim 9] The rubber layered product according to claim 1 or 2 whose heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which used the reaction of a carboxyl group and a vinyl ether radical for crosslinking reaction.

[Claim 10] The rubber layered product according to claim 1 or 2 whose heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which used the reaction of an alkyl halide radical and the third class amino group for crosslinking reaction.

[Claim 11] The rubber layered product according to claim 1 or 2 whose heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which used the reaction of an isocyanate radical and a phenolic hydroxyl group for crosslinking reaction.

[Claim 12] The rubber layered product according to claim 1 or 2 whose heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which used the reaction of an azlactone radical and a phenolic hydroxyl group for crosslinking reaction.

[Claim 13] The rubber layered product according to claim 1 or 2 whose heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which used the dimerization reaction of a nitroso group for crosslinking reaction.

[Claim 14] The rubber structure which has a rubber layered product according to claim 1 to 13 at least in a part.

[Claim 15] The tire which has a rubber layered product according to claim 1 to 13 at least in a part.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the layered product which becomes unable to carry out the laminating of a heat reversible bridge formation rubber layer and the vulcanized-rubber layer, and can be easily separated for every layer with heating.

[0002]

[Description of the Prior Art] The vulcanized-rubber product was very difficult for exchanging only the part, when wear and breakage arose for some products. For example, when the tread part of a tire was worn out, it was difficult to perform RITOREDDO. Therefore, in such a case, the whole tire was usually exchanged. Then, when wear and breakage arose for some products, what can exchange only the part easily was desired rather than viewpoints, such as product recycle.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a technical problem to offer the rubber layered product used suitable for the rubber goods which can exchange only the part easily, when wear and breakage arise in a part.

[0004]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention offers the rubber layered product which comes to carry out the laminating of the heat reversible bridge formation rubber layer which consists of a heat reversible bridge formation rubber constituent, and the vulcanized-rubber layer which consists of a vulcanized-rubber constituent.

[0005] It is desirable that the content of the heat reversible bridge formation rubber in said heat reversible bridge formation rubber constituent is 30 - 100% of the weight of the total amount of polymers.

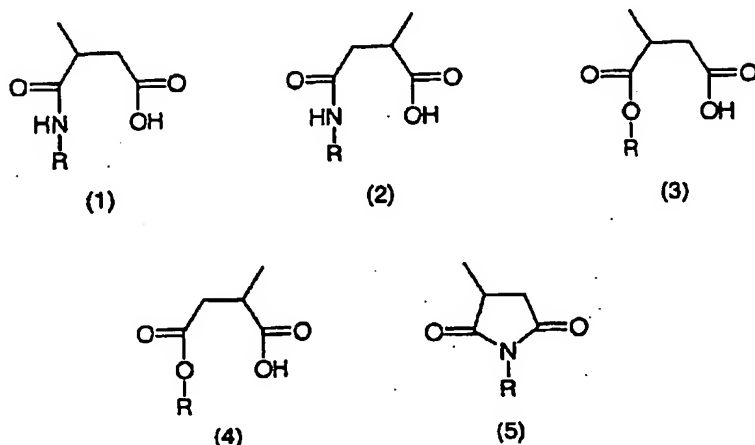
[0006] It is one desirable mode that it is denaturation rubber which has the reactive site which can form the hydrogen bond by at least one chosen from the group which the heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains becomes from a hydroxyl group, the first-class amino group, and the second class amino group, and at least one chosen from the group which it becomes from the third class amino group and a carbonyl group.

[0007] It is one desirable mode that the heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains has at least one radical of the following type (1), (2), (3), (4), and (5).

[0008]

[Formula 2]





(Rは複素環アミン)

[0009] It is one desirable mode that the heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which has organic salt structure in a side chain.

[0010] It is desirable that said organic salt structure is the organic salt structure of having the alkyl group of the shape of a straight chain of six or more carbon numbers.

[0011] It is one desirable mode that the heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which has the structure of cross linkage formed of a Diels-Alder reaction from conjugated diene structure and dienophile structure.

[0012] It is one desirable mode that the heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which used the reaction of an acid-anhydride radical and a hydroxyl group for crosslinking reaction.

[0013] It is one desirable mode that the heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which used the reaction of a carboxyl group and a vinyl ether radical for crosslinking reaction.

[0014] It is one desirable mode that the heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which used the reaction of an alkyl halide radical and the third class amino group for crosslinking reaction.

[0015] It is one desirable mode that the heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which used the reaction of an isocyanate radical and a phenolic hydroxyl group for crosslinking reaction.

[0016] It is one desirable mode that the heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which used the reaction of an azlactone radical and a phenolic hydroxyl group for crosslinking reaction.

[0017] It is one desirable mode that the heat reversible bridge formation rubber which said heat reversible bridge formation rubber constituent contains is denaturation rubber which used the dimerization reaction of a nitroso group for crosslinking reaction.

[0018] Moreover, this invention offers the rubber structure which has said rubber layered product at least in a part.

[0019] It is one desirable mode that said rubber layered product is a tire.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Below, this invention is explained at a detail. The rubber layered product of this invention is a rubber layered product which comes to carry out the laminating of the heat reversible bridge formation rubber layer which consists of a heat reversible bridge formation rubber constituent, and the vulcanized-rubber layer which consists of a vulcanized-rubber constituent. The heat reversible bridge formation rubber constituent used for this invention contains heat reversible bridge formation rubber. Although heat reversible bridge

formation rubber is constructing the bridge in ordinary temperature, it deconstructs a bridge with heating, has a fluidity, and says the rubber which can perform this conversion any number of times reversibly. The heat reversible bridge formation rubber constituent used for this invention For example, at least one chosen from the denaturation rubber (1) which has the reactive site which can form hydrogen bond, and the group which consists of a hydroxyl group (a carboxyl group is included), a first-class amino group, and the second class amino group especially at least 1 chosen from the group which consists of the third class amino group and a carbonyl group -- the denaturation rubber (2) which has the denaturation rubber (1); organic salt structure of having the reactive site which can form the hydrogen bond depended early in the morning -- Especially Denaturation rubber which has organic salt structure in a side chain (2); by the Diels-Alder reaction from conjugated diene structure and dienophile structure The structure of cross linkage formed Denaturation rubber which it has (3); the reaction of an acid-anhydride radical and a hydroxyl group denaturation rubber (4); used for crosslinking reaction -- the reaction of the denaturation rubber (6); isocyanate radical and phenolic hydroxyl group which used for crosslinking reaction the reaction of the denaturation rubber (5); alkyl halide radical and the third class amino group which used the reaction of a carboxyl group and a vinyl ether radical for crosslinking reaction Denaturation rubber which used for crosslinking reaction the reaction of the denaturation rubber (7); azlactone radical and phenolic hydroxyl group which were used for crosslinking reaction (8); at least one denaturation rubber (9) which used the dimerization reaction of a nitroso group for crosslinking reaction is contained. Hereafter, the constituent containing denaturation rubber (1) - (9) is explained.

[0021] First, the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (1) is explained. Hydrogen bond is formed from a donor and an acceptor. Therefore, denaturation rubber (1) takes one mode of the degrees.

\*\* Rubber which has both a donor and an acceptor.

\*\* Rubber which has either of a donor and an acceptor. In this case, it requires that a heat reversible bridge formation rubber constituent contains the compound which has another side.

[0022] \*\* In rubber, you may have both acceptors with the donor in 1 molecule, and what only a donor has in 1 molecule, and the thing which has only an acceptor may be mixed. Especially, as for the rubber of \*\*, it is desirable to have both acceptors with the donor in 1 molecule.

[0023] \*\* In rubber, the reactive site which rubber has may be a donor, or may be an acceptor. When the compound which a heat reversible bridge formation rubber constituent contains when rubber has a donor has an acceptor and rubber has an acceptor, the compound which a heat reversible bridge formation rubber constituent contains has a donor.

[0024] A donor means the substituent containing the electronegative atom or electronegative atom used as the hydrogen which forms hydrogen bond, and the proton donor (proton donor) which forms the covalent bond which has ionicity partially here. As an electronegative atom, an oxygen atom and a nitrogen atom are mentioned, for example. As the substituent containing these electronegative atoms, i.e., a donor, -OH and -NH- are mentioned, for example. Specifically, the hydroxyl-group; amino group (an amide group is included.) in an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, and the carboxyl group of a carboxylic acid (a fatty acid is included.) is illustrated suitably.

[0025] Moreover, an acceptor means the substituent containing the electronegative atom or electronegative atom used as the proton acceptor (proton acceptor) which forms hydrogen bond with hydrogen. As an electronegative atom in an acceptor, a nitrogen atom, an oxygen atom, and a sulfur atom are mentioned, for example. As the substituent containing these electronegative atoms, i.e., an acceptor, -CO- and -N= are included, for example. - It is NR one R2 (R1 and R2 express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20 among a formula, respectively.). R1, -COOH, and -COOR3 (R3 among a formula) And R2 You may differ, even if the same. the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-20 is expressed. -C\*\*N, -NCO, -SCN, =NOH, and -NHCONH2, -CONH-, =SO, -CSSH, -SCNH2, -COSH, -CSOH, and -OP2 (R4 expresses a hydrogen atom, a phenyl group, or the alkyl group of carbon numbers 1-20 among a formula.) (=O) (OR4) Two R4 Even if the same, you may differ. A heterocycle amine content radical is mentioned.

[0026] Although especially the combination of a donor and an acceptor is not limited, it is at least one chosen from the group which a donor becomes from a hydroxyl group, the first-class amino group, and the second class amino group, and it is desirable that an acceptor is at least one chosen from the group which consists of the third class amino group and a carbonyl group. Here, in a "hydroxyl group", "the first-class amino group and the second class amino group" contain an amide group including the hydroxyl group in a carboxylic acid. It excels in thermal resistance that it is the combination of these donors and acceptors, and cold flow nature is low, compared with the time of hydrogen bond formation, the fall of the viscosity at the time of the hydrogen bond collapse in an elevated temperature is large, and it becomes easy [ recycle of the rubber layered product of this invention ] more [ it ].

[0027] Especially, a donor is the amino group which a heterocycle amine content radical has, and it is desirable that an acceptor is the carbonyl group which a carbonyl group content radical has. Since hydrogen bond is easily carried out compared with the amino group which does not form the ring structure, the thing with the desirable amino group which a heterocycle amine content radical has is because it becomes the thing excellent in the heat-resistant flow nature of denaturation rubber (1). Here, as for (i) carbonyl group content radical, a carbonyl group, a carboxyl group, an amide group, an ester group, and an imide radical are mentioned. Especially as a compound which can introduce such a radical, a carboxylic acid and its derivative are mentioned, for example, without being limited. As a carboxylic-acid compound, the organic acid which has the hydrocarbon group of saturation or partial saturation may be mentioned, for example, and hydrocarbon groups may be any, such as aliphatic series, an alicycle group, and aromatic carboxylic acid. Moreover, as a carboxylic-acid derivative, a carboxylic anhydride, ester, a ketone, amino acid, amides, imide, and a thiocarboxylic acid (sulfhydryl group content carboxylic acid) are mentioned, for example.

[0028] (i) as a compound which can introduce a carbonyl group content radical Specifically A malonic acid, a maleic acid, a SUKUSHIN acid, a glutaric acid, a phthalic acid, Isophthalic acid, a terephthalic acid, p-phenylenediacetic acid, para hydroxybenzoic acid, A carboxylic acid and substituent content carboxylic acids, such as p-aminobenzoic acid and mercaptoacetic acid; A succinic anhydride, A maleic anhydride, an anhydrous glutaric acid, phthalic anhydride, a propionic anhydride, Acid anhydrides, such as a benzoic anhydride; A maleate, malonic ester, Aliphatic series ester, such as SUKUSHIN acid ester, glutarate, and ethyl acetate; Phthalic ester, Isophthalic acid ester, terephthalic-acid ester, ethyl-m-amino benzoate, Aromatic series ester, such as methyl-p-hydroxy benzoate; A quinone, Ketones, such as anthraquinone and a naphthoquinone; A glycine, fricin, the vicine, An alanine, a valine, a leucine, a serine, threonine, a lysine, an aspartic acid, Amino acid, such as glutamic acid, a cysteine, a methionine, a proline, and N-(p-amino benzoyl)-beta-alanine; A mallein amide, A mallein amic acid (mallein monoamide), the succinic-acid monoamide, 5-hydroxy BARERAMIDO, Amides, such as hydroxyetylacetamid, N, an N'-hexa methylenebis acetamide, a chestnut amide, cycloserine, 4-acetamidophenol, and p-acetamide benzoic acid; imide, such as maleimide and a succinimide, is mentioned.

[0029] (ii) A heterocycle amine content radical is introduced from a compound including nitrogen-containing heterocycle or this heterocycle. or [ that nitrogen-containing heterocycle contains the amino group of hydrogen bond nature in heterocycle ] -- or what is necessary is just the structure to generate As such nitrogen-containing heterocycle, a pyrrole, a histidine, an imidazole, thoria ZORIJIN, triazole, triazine, a pyridine, a pyrimidine, pyrazine, Indore, a quinoline, a pudding, phenazine, a pteridine, and a melamine are mentioned, for example. Nitrogen-containing heterocycle may contain other hetero atoms in the ring.

[0030] Moreover, that what is necessary is just to have the above heterocycle frames, although a compound including nitrogen-containing heterocycle is not limited especially, it may have the radical which can carry out chemistry (share) association with the principal chain carbon of a polymer, for example. As such a radical, the amino group, a hydroxyl group, a methylene group, ethylene, and a carboxylic acid are mentioned, for example. As a compound including such nitrogen-containing heterocycle Concretely Dipyrindyl, ethylene dipyrindyl, trimethylene dipyrindyl, A dipyrindyl amine, 1, 2-dimethyl imidazole, 2-benzimidazole urea, A pyrrole-2-carboxylic acid, a 3-methyl-pyrazole, a pyridine, 4-methylpyridine, 4(or2)-hydroxy methylpyridine, 2 (or4) -(beta-

hydroxyethyl)- Pyridine, 2 (or4) -(2-aminoethyl)- A pyridine, 2(or4)-aminopyridine, 2, 6-diamino pyridine, a 2-amino-6-hydroxy pyridine, 6-azathymine, acetoguanamine, benzoguanamine, citrazinic acid, 1, 2, 4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole, 3-aminomethyl - 1, 2, 4-triazole, 3-methylamino - 1, 2, 4-triazole, 3-methylol - 1, 2, 4-triazole, 3-hydroxy - 1, 2, 4-triazole, 2-hydroxy triazine, 2-amino triazine, 2-hydroxy-5-methyl triazine, 2-amino-5-methyl triazine, a 2-hydroxy pyrimidine, 2-amino pyrimidine, 2-amino pyrazine, 2-hydroxy pyrazine, 6-aminopurine, and a 6-hydroxy pudding are illustrated.

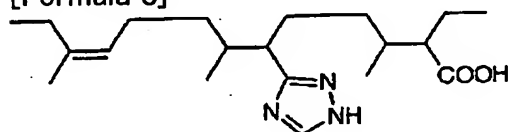
[0031] The rubber denaturalized or compounded so that it might have a substituent used as an above-mentioned donor and/or an acceptor can be used for denaturation rubber (1). As rubber which receives denaturation, there is especially no limitation and it can use common rubber. As such rubber, usual rubber (liquid rubber is included.), thermoplastic elastomer, and a thermosetting elastomer are contained. Specifically as usual rubber, polyisoprene rubber, butadiene rubber, 1, 2-polybutadiene rubber, a styrene butadiene rubber, chloroprene rubber, nitrile rubber, isobutylene isoprene rubber, ethylene-propylene rubber, chlorosulfonated polyethylene, acrylic rubber, epichlorohydrin rubber, polysulfide rubber, silicone rubber, a fluororubber, and polyurethane rubber are mentioned, for example. As thermoplastic elastomer, the thermoplastic elastomer of a polystyrene system (for example, hydrogenation object of a styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS), a styrene-isoprene-styrene block copolymer (SIS), and a styrene-butylene-styrene block copolymer (SEBS)), a polyolefine system, a polyurethane system, a polyester system, a polyamide system, and a polyvinyl chloride system is mentioned, for example. As a thermosetting elastomer, the thermosetting elastomer of an urethane system and a silicone system is mentioned, for example.

[0032] denaturation rubber (1) -- the (i) above in the mode of \*\* a carbonyl group content radical and (ii) heterocycle amine content radical -- a side chain -- and it is desirable to consist of rubber which it has in 1 molecule. The pendant of the above-mentioned radical (i) and the (ii) has been carried out to the side chain of the rubber used as a principal chain, and as mentioned above, they are carrying out stable-association chemically. Under the present circumstances, (i) and (ii) may form one side chain by (i) and (ii) by combining with a principal chain through a radical which may combine with the rubber principal chain as a mutually-independent side chain, and is mutually different.

[0033] (i) -- and -- as an example of the denaturation rubber (1) which (ii) combined independently of the rubber principal chain -- the side chain of polyisoprene rubber -- the (i) carboxyl group and (ii) -- the structure of the denaturation rubber (alpha) which 1, 2, and 4-triazole combined is shown below typically.

[0034]

[Formula 3]

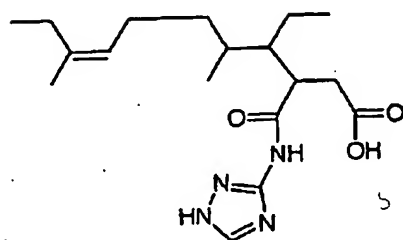


(α)

[0035] Moreover, by combining with a principal chain through a mutually different radical shows typically below the structure of the denaturation rubber (beta) which a rubber principal chain is polyisoprene rubber, (i) carbonyl group content radical is a radical drawn from a maleic anhydride, and is the radical to which (ii) heterocycle amine content radical is led from 3-amino-1,2,4-triazole as an example of the denaturation rubber (1) which forms one side chain by (i) and (ii). This denaturation rubber (beta) has 3-amino-1,2,4-triazole, the amide joint radical in which the maleic anhydride carried out ring breakage, and was formed of the reaction with a maleic anhydride, and the carboxyl group in the shape of branching in one side chain.

[0036]

[Formula 4]



(β)

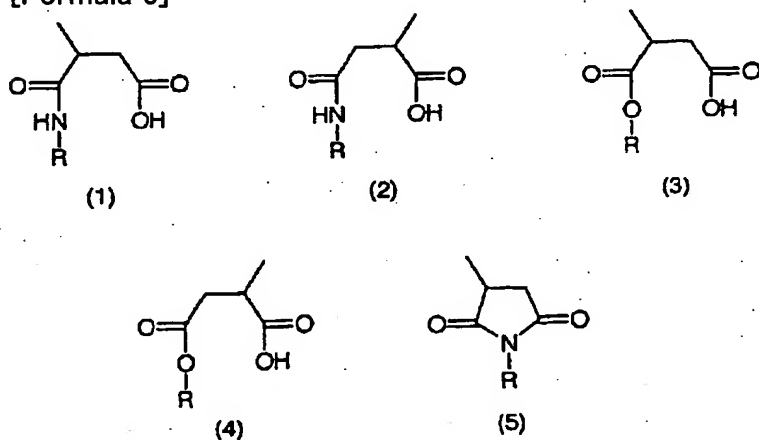
[0037] In this invention, as a (i) carbonyl group content radical, the radical drawn from cyclic anhydrides, such as a succinic anhydride, a maleic anhydride, an anhydrous glutaric acid, and phthalic anhydride, is desirable, and the radical drawn from a maleic anhydride is more desirable also among the above.

[0038] Moreover, as a (ii) heterocycle amine content radical, the heterocycle which has one or more nitrogen in a frame is desirable, the heterocycle which has two or more nitrogen is more desirable, and especially the radical drawn from a triazole ring is desirable. Specifically, it is [ - The radical drawn from 1, 2, and 4-triazole etc. is illustrated suitably. ] 3-amino-1,2,4-triazole and 3-hydroxy. - They are 1, 2, 4-triazole, and 3-aminomethyl. - They are 1, 2, 4-triazole, and 3-methylamino. - They are 1, 2, 4-triazole, and 3-methylol.

[0039] Moreover, as shown as denaturation rubber (beta) above, the thing of the structure which (ii) heterocycle amine content radical combined with the principal chain through (i) carbonyl group content radical, and formed one side chain is desirable. (i) with the structure where a carbonyl group content radical and (ii) heterocycle amine content radical form one side chain It is desirable that an amide (1), (2), ester (3), (4), and at least one sort of association of imide (5) are formed, or this at least one sort of association and carboxyl group are formed by the heterocycle amine content radical (ii) and the carbonyl group of the above (i). Especially as for a cyclic anhydride and the side chain formed of association with (ii) heterocycle amine content radical, association (1), (2), (3), and (4) have the carboxyl group. The example of a side chain of having such association (1), (2), (3), and (4) is shown below.

[0040]

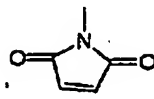
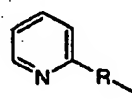
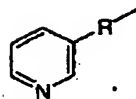
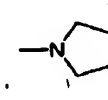
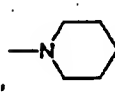
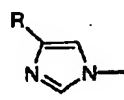
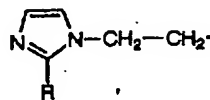
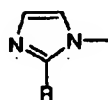
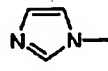
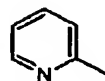
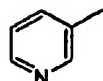
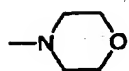
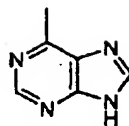
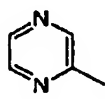
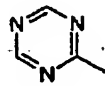
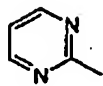
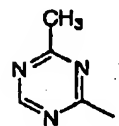
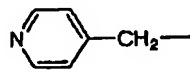
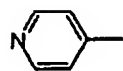
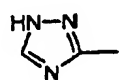
[Formula 5]



(Rは複素環アミン)

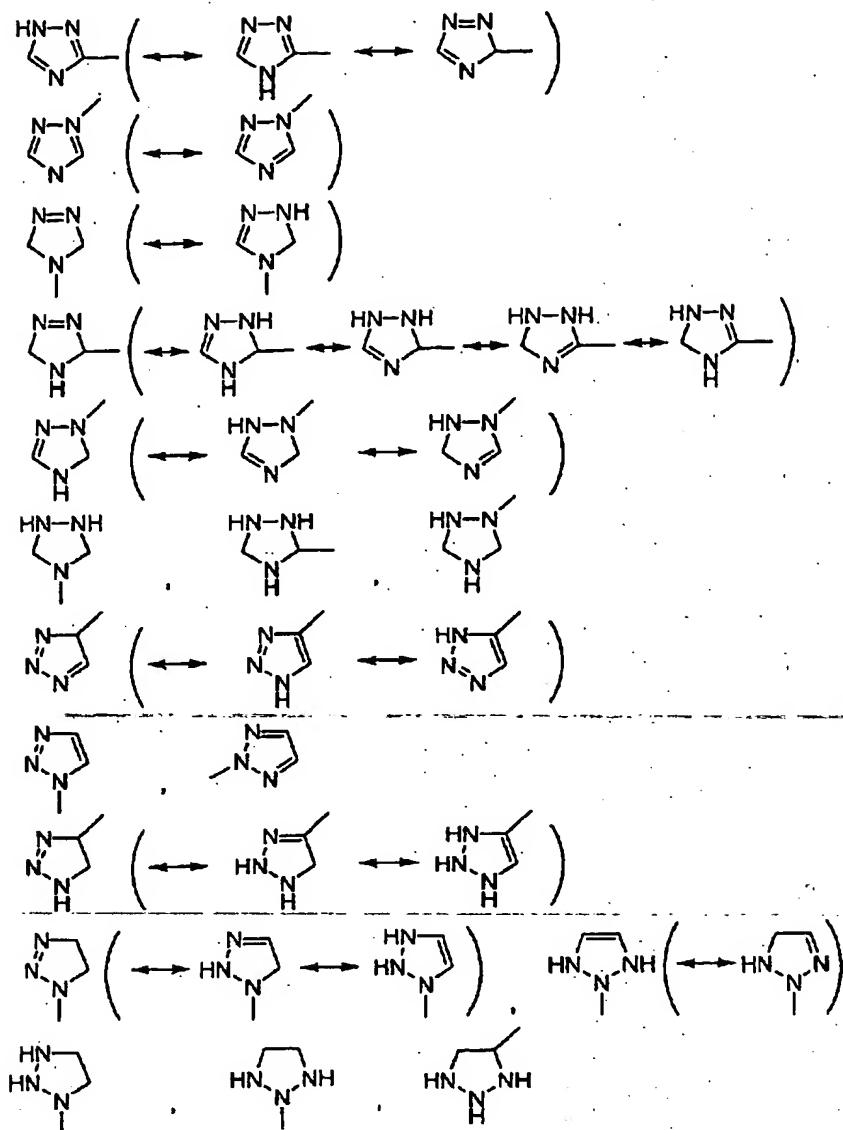
[0041] Especially as a heterocycle amine shown by R above, although not limited, it is [0042], for example.

[Formula 6]



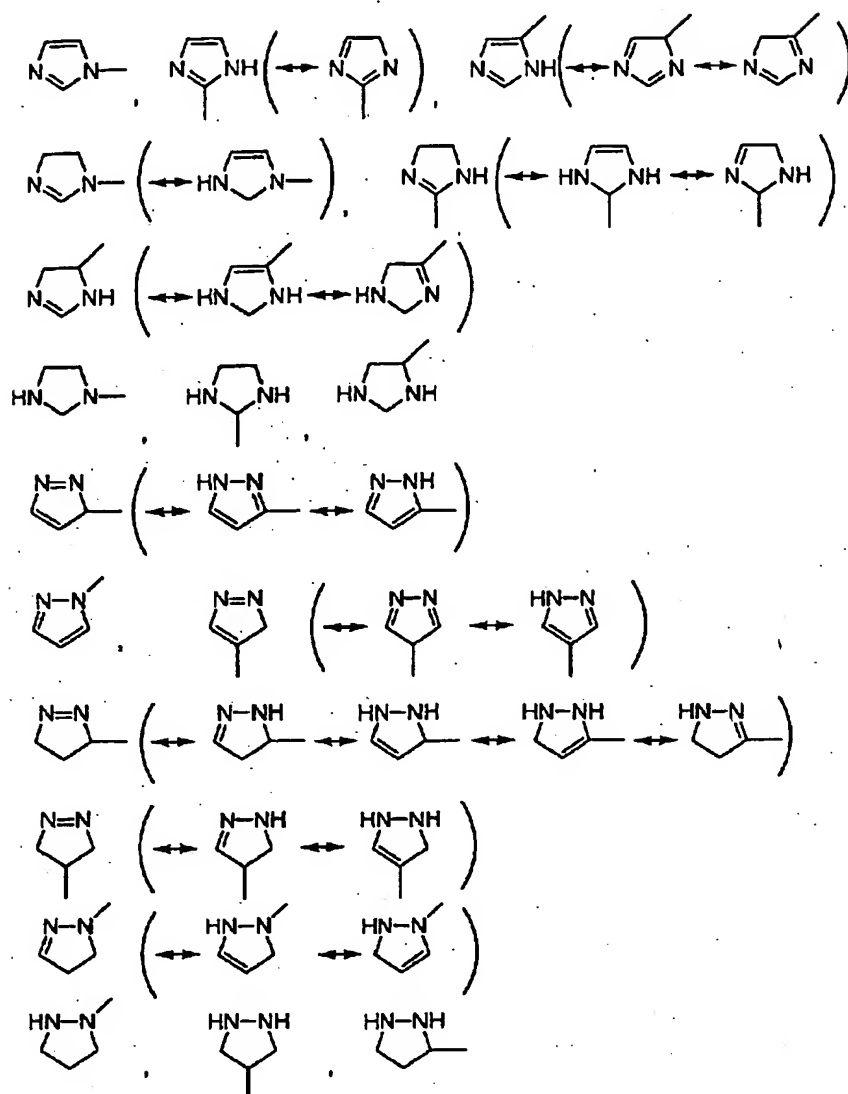
[0043]

[Formula 7]



[0044]

[Formula 8]



\*\*\*\*\*. R is a hydrocarbon group here. ( ) Inside is a tautomer.

[0045] Moreover, when (i) carbonyl group content radical is a radical drawn from a cyclic anhydride and/or (ii) heterocycle amine content radical is a radical drawn from a triazole compound, what these radicals combined independently of the principal chain is desirable.

[0046] Moreover, when denaturation rubber (1) is rubber of the above-mentioned \*\*, all the compounds that have two or more substituents from which the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (1) serves as a donor or an acceptor as a compound contained besides denaturation rubber (1) are usable. Especially, the compound which has [ a donor ] one pairs [ two or more ] of an acceptor for two or more pieces or an acceptor with two or more pieces or a donor is especially desirable as a cross linking agent. Specifically Dipyrldyl, ethylene dipyrldyl, trimethylene dipyrldyl, The heterocyclic compound which has only two or more nitrogen atoms, such as phenazine, a pudding, a pteridine, a dipyrldyl amine, and a melamine, as an isomerism atom; A quinone, Cyanuric acid etc., respectively The compound which has two or more carbonyl groups, such as anthraquinone, a naphthoquinone, and a piperazine; Two or more nitrogen atoms, The compound which has -CO- contained in amide groups, such as the compound; nylon 6 and Nylon 66 which have a carbonyl group as a component of a ring, Nylon 610, and Nylon 612; An isonicotinic acid, Pyrazine dicarboxylic acid, picolinic acid, a 3-carbamoyl-pyrazine carboxylic acid, Pyrazine monocarboxylic acid, a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, The compound which has a nitrogen atom and carboxyl groups, such as qunaldinic acid, as a component of a ring; in addition to this Urea; Aliphatic series diol; malonic acids, such as ethylene glycol, 1,4-butanediol, and a pinacol, Aliphatic series



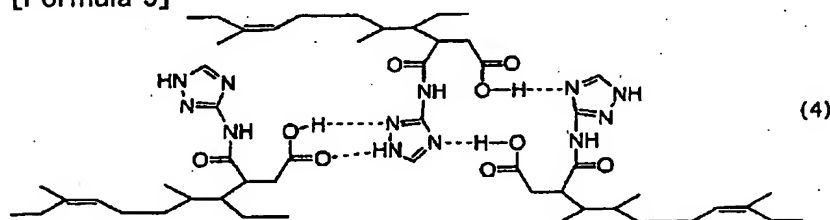
dicarboxylic acid, such as a SUKUSHIN acid and a glutaric acid; A glycine, fricin, The vicine, an alanine, a valine, a leucine, a serine, threonine, a lysine, Amino acid; 5-hydroxy BARERAMIDO, such as an aspartic acid, glutamic acid, a cysteine, a methionine, and a proline, Hydroxyethylacetamid, N, an N'-hexa methylenebis acetamide, Aliphatic series amides, such as a chestnut amide and cycloserine; Hydroquinone, biphenol, Aromatic alcohol, such as phenols; 1, such as 4 and 4'-isopropylidene diphenol, and 4-benzene dimethanol; 4 4'-methylenedianiline, Aromatic amines, such as a phenylenediamine; P-phenylenediacetic acid, para hydroxybenzoic acid, aromatic-carboxylic-acid [ , such as p-aminobenzoic acid, ]; -- aromatic-amino-acid [ , such as N-(p-amino benzoyl)-beta-alanine, ]; -- ethyl-m-amino benzoate -- Aromatic series ester, such as methyl-p-hydroxy benzoate; 4-acetamidophenol, Aromatic amide, such as p-acetamide benzoic acid; An imidazole, 1, 2-dimethyl imidazole, Imidazole derivatives, such as 2-benzimidazole urea; A pyrrole-2-carboxylic acid, An N-methyl pyrrole-2-carboxylic acid, a pyrazole, 3-methyl pyrazole, The heterocycle compound of five membered-rings, such as a histidine, 1 and 2, and 4-triazole; 1, 2-screw -(4-pyridyl)- Ethane, 2 (or4) -(beta-hydroxyethyl)- A pyridine, 2 (or4) -(2-aminoethyl)- Pyridine, The heterocycle compound of six membered-rings, such as 2(or4)-aminopyridine, 2, 6-diamino pyridine, a 2-amino-6-hydroxy pyridine, and 6-azathymine, is illustrated. Since dipyridyl and a melamine have the third class amino group of aromatic series in intramolecular also in these, and nylon 6 has a carbonyl group in intramolecular, cyanuric acid has further the structure of having a carbonyl group in a pyridyl radical and it becomes the thing excellent in thermal resistance by formation of the hydrogen bond of Hazama with the rubber of the above-mentioned \*\*, it is desirable.

[0047] As an example of the combination of the denaturation rubber of the above-mentioned \*\*, and a compound, the combination of each of carboxyl low denaturation liquefied polyisoprene rubber, carboxyl quantity denaturation liquefied polyisoprene rubber, carboxyl-terminus BR, carboxyl-terminus NBR, carboxyl denaturation poly butane, and carboxyl denaturation quantity reaction type polybutene and each of dipyridyl, a melamine, cyanuric acid, and nylon 6 is mentioned.

[0048] The bridge formation system by the hydrogen bond of denaturation rubber (1) is illustrated. As an example in case denaturation rubber (1) is rubber which has both \*\* donor and an acceptor, that into which the heterocycle amine content radical of the formula (1) whose R is 1, 2, and 4-triazole was introduced is mentioned to a polyisoprene-rubber principal chain, and the bridge formation condition is expressed with it by the following formula (4).

[0049]

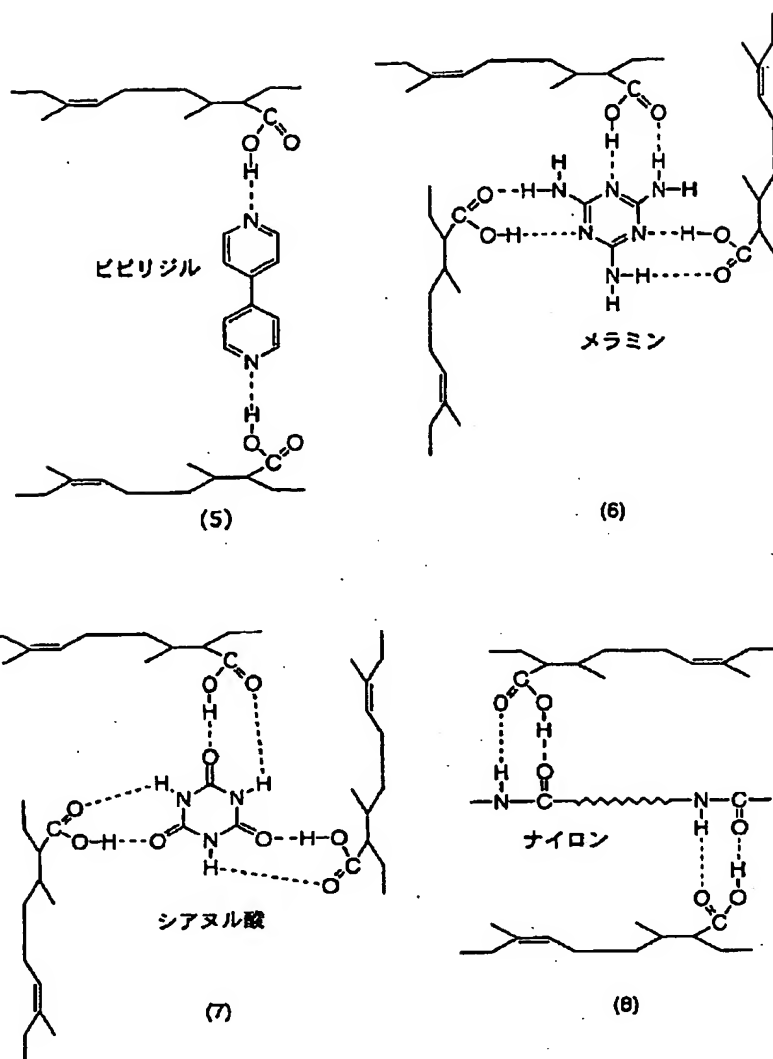
[Formula 9]



[0050] As an example in case denaturation rubber (1) is rubber which has either of \*\* donor and an acceptor As an example of a compound of having the acceptor which that by which the carboxyl group which is a donor was introduced into the polyisoprene-rubber principal chain is mentioned, and a heat reversible bridge formation rubber constituent contains in that case A bipyridyl, a melamine, cyanuric acid, and nylon are mentioned, and the bridge formation condition is expressed with the following type (5), (two-point mold hydrogen bond), the following type (6) and (six-point mold hydrogen bond), the following type (7) (six-point mold hydrogen bond) and the following type (8), and (polymer mold hydrogen bond).

[0051]

[Formula 10]



[0052] When denaturation rubber (1) is rubber of the above-mentioned \*\*, as for the content of the compound in a heat reversible bridge formation rubber constituent, it is desirable that the reactive site which a compound has to 1Eq of reactive sites which can form the hydrogen bond in said rubber is 0.1–5Eq, and it is more desirable that it is 0.5–1.5Eq. If it exceeds 5Eq, the substituent which does not participate in hydrogen bond will increase, and viscosity becomes large too much and is not desirable. The effectiveness of the hydrogen bond formation by it being less than 0.1Eq is not enough, and desirable.

[0053] Although the consistency of bridge formation by the hydrogen bond in the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (1) changes with molecular weight of the purpose of use, an application, and a principal chain etc. and it cannot generally crawl on it, it is desirable to consider as the crosslinking density which shows rubber elasticity sufficient at the time of bridge formation and the outstanding mechanical strength. When denaturation rubber (1) uses conjugated diene system rubber, such as an isoprene and a butadiene, as a principal chain and has (i) and (ii) in a side chain, it is desirable to a diene unit about 0.1–30 mol % and to contain preferably a side chain radical (i) and (ii) in an about [ 1–10 mol % ] amount. (i) And (ii) should just usually be 0.5 to about two in a (i)/(ii) mole ratio.

[0054] The heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (1) can contain the polymer and the various additives (for example, various stabilizers, a flame retarder, an antistatic agent, a coloring agent, a bulking agent) which have not received denaturation in the range which does not spoil the purpose of this invention other than the above-mentioned compound in case denaturation rubber (1) and denaturation rubber (1) are rubber of the above-mentioned \*\*. It is desirable that it is 30 – 100% of the weight of the total

amount of polymers, as for the content of the denaturation rubber (1) in the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (1), it is more desirable that it is further 60 - 100 % of the weight, and it is desirable that it is especially 90 - 100 % of the weight.

[0055] If the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (1) forms hydrogen bond and heats it under a room temperature, hydrogen bond will collapse. Formation and collapse of hydrogen bond are reversible, and can be repeatedly performed by giving a temperature change any number of times.

[0056] Next, the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (2) is explained. Denaturation rubber (2) is denaturation rubber which has organic salt structure, and is denaturation rubber which has organic salt structure in a side chain preferably. In this invention, organic salt structure is the structure of having the ionic bond part (moiety) which the functional group of the functional-group denaturation object and compound of rubber which constitutes denaturation rubber combined through ionic bond, and that to which it is not placed between these ionic bond by the metal ion is said. Ionic bond means association formed of the electrostatic attraction of Hazama of a cation and an anion. Therefore, organic salt structure is formed with the cations and anions other than a metal ion.

[0057] Onium ion is desirable, although it will not be limited as a cation which forms organic salt structure especially if it is things other than a metal ion. When a proton or a cation mold reagent carries out coordinate bond to the atom which has an unshared electron pair, it is generated, for example, onium ion is ammonium ( $[R_4 N]^+$  + (R shows hydrogen or a hydrocarbon group among a formula, and even if two or more R is the same, it may differ.)). It is below the same. Phosphonium ( $[R_4 P]^+$ ), arsonium ( $[R_4 As]^+$ ), The stibonium ( $[R_4 Sb]^+$ ), oxonium ( $[R_3 O]^+$ ), sulfonium ( $[R_3 S]^+$ ), seleno NIUMU ( $[R_3 Se]^+$ ), SUTANONIUMU ( $[R_3 Sn]^+$ ), and iodonium ( $[R_2 I]^+$ ) are mentioned.

[0058] Especially as an anion which forms organic salt structure, although not limited, halogenide ion, a carboxylate anion, an alcoholate anion, a phenolate anion, a thiocarboxylate anion, and a sulfonate anion are mentioned, for example.

[0059] In this invention, although especially organic salt structure is not limited, but it can combine suitably and can choose from an above-mentioned cation and an above-mentioned anion, as mentioned above, it is desirable that it is the structure, i.e., onium salt structure, where a cation is the above-mentioned onium ion, and especially the organic salt structure that consists of combination of ammonium and a carboxylate anion is desirable.

[0060] The raw material rubber which has the reactive site which can form ionic bond, and the compound which has the reactive site of this raw material rubber and the reactive site which can form ionic bond come to join denaturation rubber (2) together through ionic bond. That is, denaturation rubber (2) consists of raw material rubber which has the reactive site which may produce either a cation or an anion, and a compound which has the reactive site which may produce another side. Especially as a reactive site which may produce a cation, although not limited, the part containing the atom which has unshared electron pairs, such as an amino group and an imino group, is mentioned, for example. It is not limited especially as a reactive site which may produce an anion. For example, a halogen radical (a fluorine radical, a chlorine radical, a bromine radical, an iodine radical, astatine radical), a carboxyl group, a hydroxyl group, a phenoxy group, a thio carboxyl group, sulfonyl radicals, and these substitution products are mentioned.

[0061] It can denaturalize or the compounded rubber can be used so that it may have the reactive site which may produce the reactive site which may produce the above-mentioned cation, or an anion as raw material rubber which has the reactive site which can form the ionic bond used for this invention. What was mentioned above as rubber which receives the denaturation used for the raw material of denaturation rubber (1), and the same thing can be used for the rubber which receives denaturation.

[0062] As raw material rubber which denaturalized so that it might have the reactive site which may produce an anion, carboxyl low denaturation liquefied polyisoprene rubber, carboxyl quantity denaturation liquefied polyisoprene rubber, carboxyl-terminus butadiene rubber, carboxyl-terminus nitrile rubber, carboxyl denaturation poly butane, carboxyl denaturation quantity

reaction type polybutene, an ethylene-acrylic-acid copolymer, etc. can be mentioned. Especially, carboxyl quantity denaturation liquefied polyisoprene rubber is desirable.

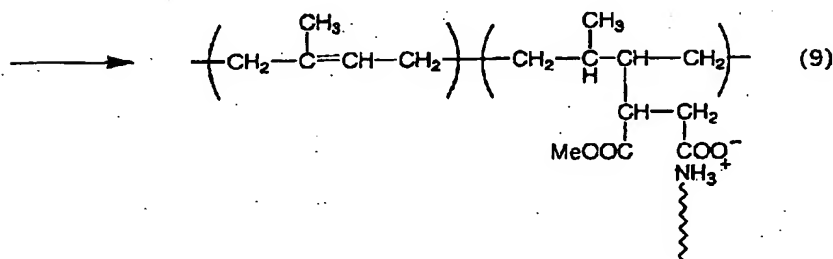
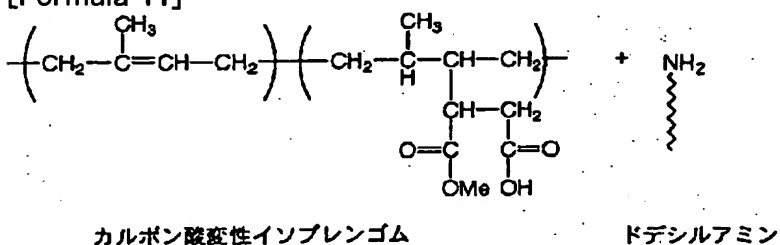
[0063] The compound which has the reactive site which may produce the reactive site which may produce an above-mentioned cation, or an anion as a compound which has the reactive site which can form ionic bond can be used.

[0064] In this invention, it is desirable that organic salt structure is the organic salt structure of having a hydrocarbon group. That is, it is desirable to have a hydrocarbon group in the reactive site where the compound which has the reactive site which can form ionic bond may produce a cation or an anion. Here, although a hydrocarbon group says the radical which generally consists only of carbon and hydrogen, in this invention, what contains the oxygen atom with gestalten, such as the ether, carbonyl, and ester, is contained. Also in a hydrocarbon group, an alkyl group, especially a straight chain-like alkyl group are desirable, and the alkyl group of six or more carbon numbers is still more desirable. It is because carry out ionic bond to raw material rubber, an alkyl chain arranges regularly under a room temperature, it is easy to form the false structure of cross linkage and it easy to become rubber-like. As a compound which has the reactive site which may produce a cation, a primary amine is desirable and can use suitably the monomethylamine which has a straight chain-like alkyl group, ethylamine, propylamine, a butylamine, pentylamine, hexylamine, a heptyl amine, an octyl amine, a nonyl amine, a DESHIRU amine, an undecyl amine, a dodecyl amine, a tridecyl amine, tetradecylamine, a pentadecyl amine, a cetyl amine, a stearyl amine, etc.

[0065] As an example with a suitable combination of raw material rubber and a compound, carboxyl denaturation polyisoprene rubber and a dodecyl amine are mentioned, and the typical example of the structure of the denaturation rubber (2) obtained from these is expressed with the following type (9).

[0066]

[Formula 11]



[0067] As for the ratio of the raw material rubber in denaturation rubber (2), and a compound, it is desirable that the reactive site which can form the ionic bond in a compound considers as 0.1-5Eq to 1Eq of reactive sites which can form the ionic bond in raw material rubber, and considering as 0.5-1.5Eq is more desirable. If it exceeds 5Eq, the reactive sites which do not participate in ionic bond that it is less than 0.1Eq will increase in number, and bridge formation effectiveness will worsen.

[0068] Although the crosslinking density of the false structure of cross linkage in the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (2) changes with molecular weight of the purpose of use, an application, and a principal chain etc. and it cannot

generally crawl on it, it is desirable to consider as the crosslinking density which shows rubber elasticity sufficient at the time of bridge formation and the outstanding mechanical strength. denaturation rubber (2) -- the case of polyisoprene rubber -- onium salt structure -- an isoprene unit -- receiving -- 0.1 - 30-mol % and 0.1 -- desirable -- about 1-10 mol % -- what entered is good.

[0069] The heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (2) can contain the polymer and the various additives (for example, various stabilizers, a flame retarder, an antistatic agent, a coloring agent, a bulking agent) which have not received denaturation in the range which does not spoil the purpose of this invention other than denaturation rubber (2). It is desirable that it is 30 - 100% of the weight of the total amount of polymers, as for the content of the denaturation rubber (2) in the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (2), it is more desirable that it is further 60 - 100 % of the weight, and it is desirable that it is especially 90 - 100 % of the weight.

[0070] The heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (2) had organic salt structure, namely, raw material rubber and a compound have combined it through ionic bond, under a room temperature, the false structure of cross linkage is formed between the molecules of a compound, and the false structure of cross linkage collapses by heating. Formation and collapse of the false structure of cross linkage are reversible, and can be repeatedly performed by giving a temperature change any number of times.

[0071] Furthermore, the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (3) is explained. Denaturation rubber (3) is rubber which has the structure of cross linkage formed of a Diels-Alder reaction from conjugated diene structure and dienophile structure. The raw material rubber with which said denaturation rubber (3) has either conjugated diene structure or dienophile structure, and the compound which has two or more another side come to construct a bridge by the Diels-Alder reaction. Namely, compound with which the rubber (C) to which it comes to construct a bridge with the compound (B) with which the rubber (A) which has conjugated diene structure in a side chain has two or more dienophile structures, and the rubber (A') which has dienophile structure in a side chain have two or more conjugated diene structures as an example of said denaturation rubber (3) (B') Rubber to which it comes to construct a bridge (C') It is mentioned.

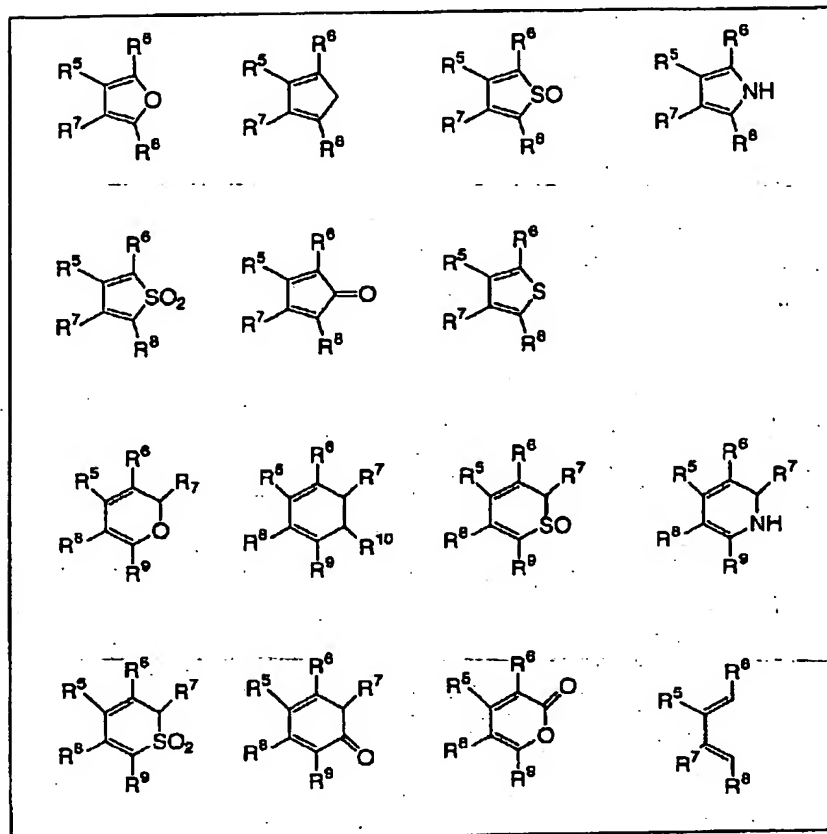
[0072] rubber (A') which has dienophile structure in the rubber (A) or the side chain with which the raw material rubber used for denaturation rubber (3) has conjugated diene structure in a side chain it is . Namely, rubber (A) has conjugated diene in the side chain of rubber, and is rubber (A'). It has dienophile structure in the side chain of rubber.

[0073] Although especially conjugated diene is not limited but chain-like conjugated diene and annular conjugated diene can be used for it, since the stability over heat etc. is excellent, its annular conjugated diene is desirable. The conjugated diene used for this invention is listed to the 1st table.

[0074]

[Table 1]

第1表



[0075] (Among the 1st table, R<sup>5</sup> -R<sup>10</sup> express the radical chosen from H, CH<sub>3</sub>, C two H<sub>5</sub>, C three H<sub>7</sub>, C six H<sub>5</sub>, and the group that consists of F, Cl, Br, and I, and even if respectively the same, they may differ.)

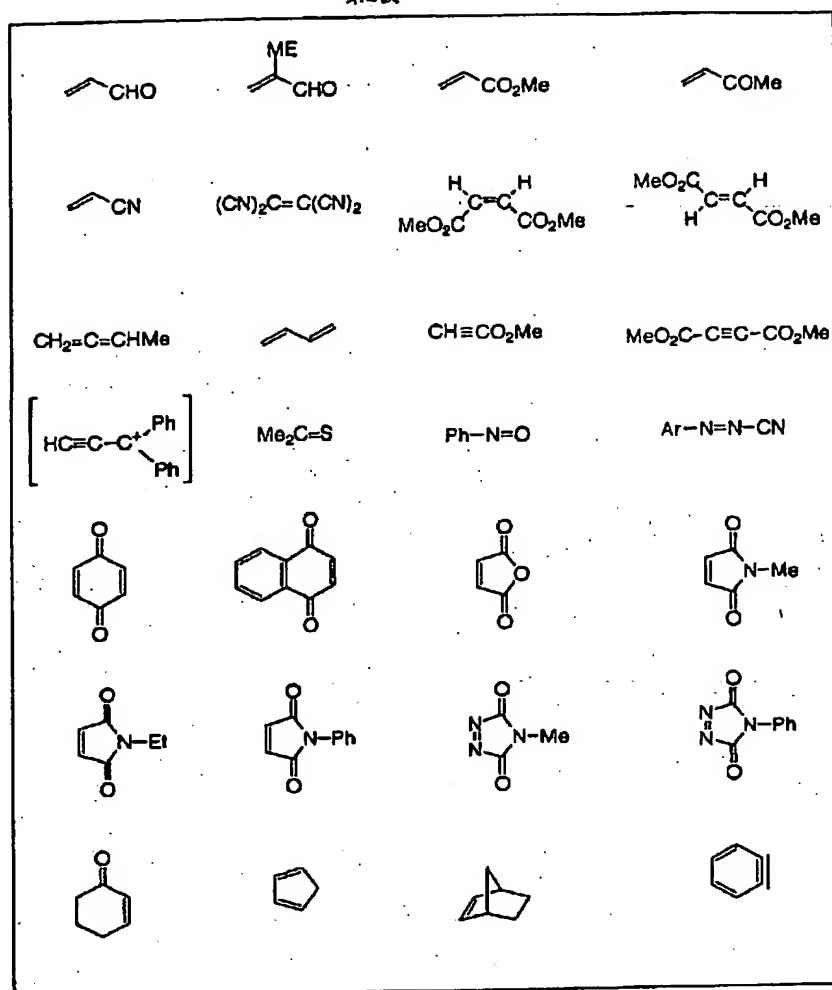
Especially, the thing which has a hetero atom, especially the thing which has a furan frame can be used suitably.

[0076] Dienophile is a Diels-Alder reaction and is an unsaturated compound which gives a cyclic compound in response to diene and an addition target. Especially the dienophile used for this invention is not limited. The dienophile used for this invention is listed to the 2nd table.

[0077]

[Table 2]

第2表



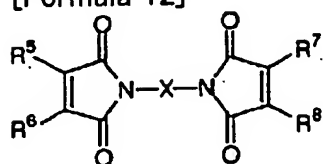
[0078] Especially the rubber that has combined said conjugated diene or dienophile is not limited, but either the thing which has olefin structure in a principal chain, or the thing which have and is not can be used for it. As for the rubber which has olefin structure in a principal chain, natural rubber, butadiene rubber, polyisoprene rubber, chloroprene rubber, a styrene butadiene rubber, ethylene-propylene-diene rubber, acrylonitrile-butadiene rubber, nitrile rubber, isobutylene isoprene rubber, liquefied polyisoprene, liquid polybutadiene, a liquefied styrene butadiene rubber, and liquefied polychloroprene are mentioned. the rubber which does not have olefin structure in a principal chain -- for example, 1, 2-polybutadiene rubber, ethylene-propylene rubber, chlorosulfonated polyethylene, acrylic rubber, epichlorohydrin rubber, polysulfide rubber, silicone rubber, a fluororubber, and polyurethane rubber -- liquefied -- 1, 2-polybutadiene, liquefied silicone rubber, and a liquefied fluororubber can be used. Especially, what has olefin structure in a principal chain is desirable.

[0079] The dienophile used for the compound (A') mentioned above can be used for the dienophile which a compound (B) has, and it is a compound (B'). The conjugated diene used for the compound (A) mentioned above can be used for the conjugated diene which it has.

[0080] Since the compound (B) used for this invention has two or more dienophile structures, especially as long as it is a compound which two or more of the dienophiles listed in the 2nd table have combined, it may not be limited, but may be a polymer. Even if two or more dienophile structures which a compound (B) has are the same, they may differ. Specifically, Tori Genaux Phil, such as bis-dienophiles, such as bismaleimide, and TORIMARE imide, is mentioned. What is expressed to the following type (10) can be suitably used for bismaleimide. 4 and 4'-bismaleimide diphenylmethane are used especially suitably.

[0081]

[Formula 12]



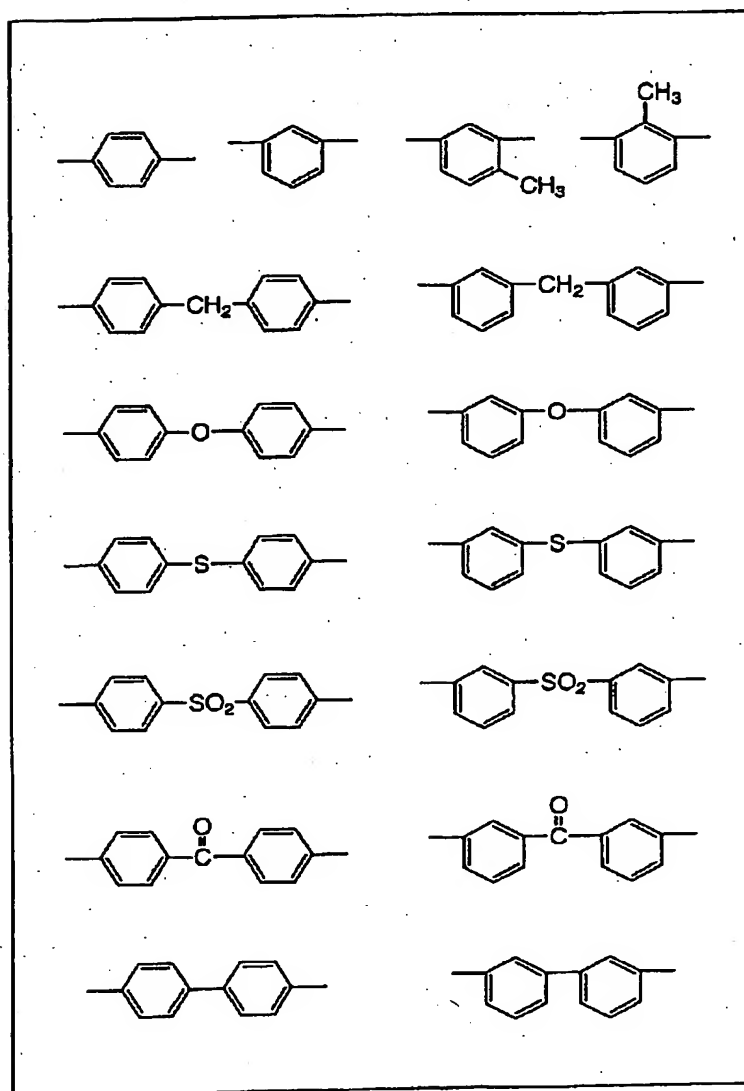
(10)

[0082] (Among the formula, R5 -R8 expresses the radical chosen from H, CH3, C two H5, C three H7, and the group that consists of F, Cl, Br, and I, and even if respectively the same, it may differ.) Moreover, X expresses the radical chosen from the group listed to the 3rd table, and p and q express one or more integers among the 3rd table.

[0083]

[Table 3]

第3表 (その1)

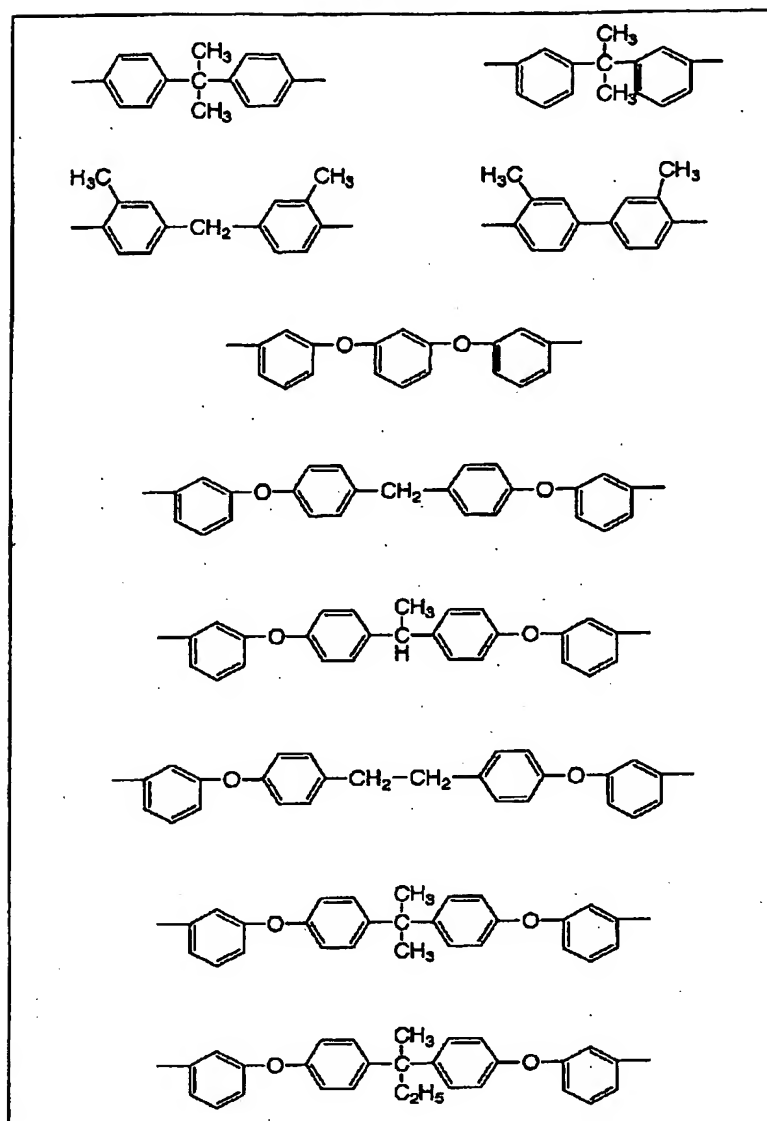


[0084]

[Table 4]



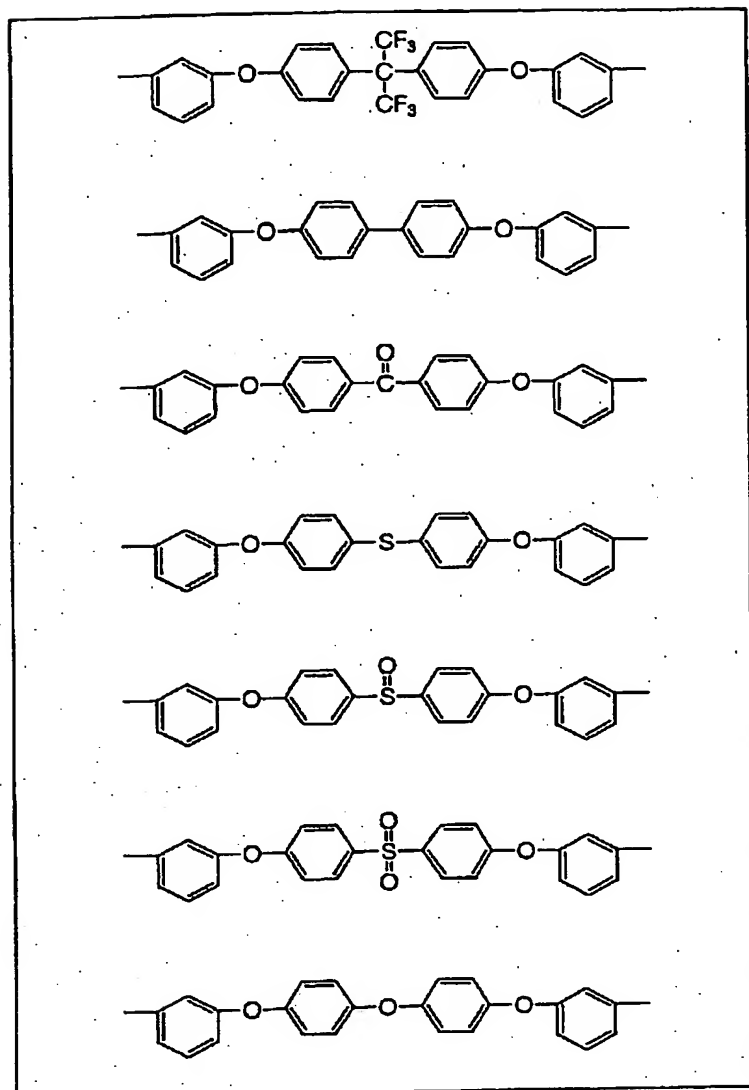
第3表 (その2)



[0085]

[Table 5]

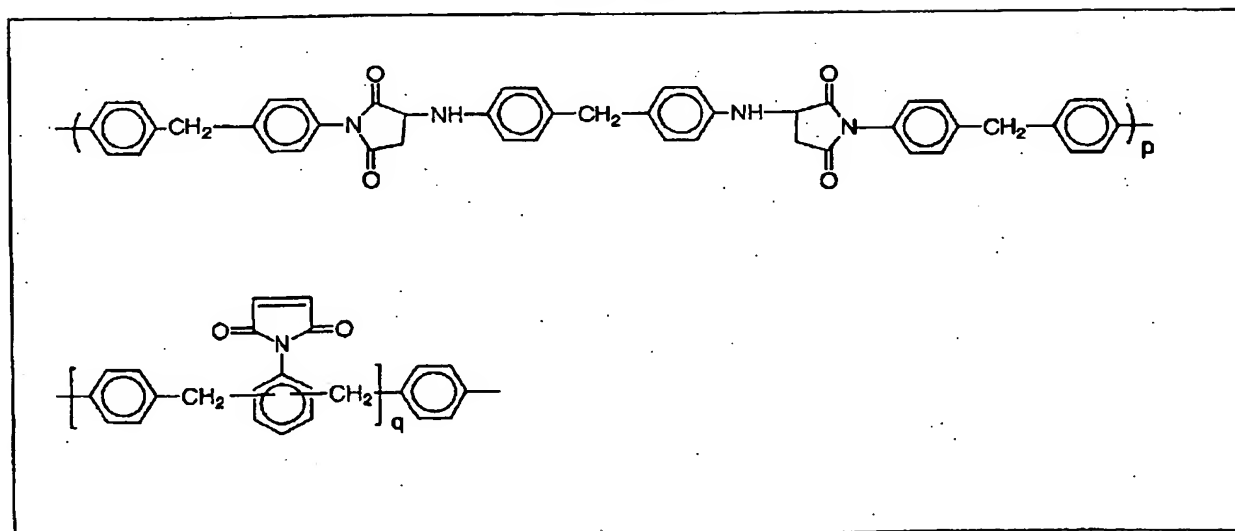
第3表 (その3)



[0086]

[Table 6]

第3表 (その4)



[0087] Compound used for this invention (B') Since it has two or more conjugated diene structures, it will not be limited especially if it is the compound which two or more of the conjugated dienes listed in the 1st table have combined. Compound (B') Even if two or more conjugated diene structures which it has are the same, they may differ.

[0088] the ratio of the (A) and the compound (B) in rubber (C) -- or (C') Inside (A') Compound (B') A ratio 1Eq of conjugated diene structures which (A) has in a side chain -- or (A') As opposed to 1Eq of dienophile structures which it has in a side chain The dienophile structure or the compound (B') which a compound (B) has It is desirable that the conjugated diene structure which it has considers as 0.01-1.5Eq, and considering as 0.1-1.0Eq is more desirable.

[0089] Although the crosslinking density of the structure of cross linkage formed of the Diels-Alder reaction in the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (3) changes with molecular weight of the purpose of use, an application, and a principal chain etc. and it cannot generally crawl on it, it is desirable to consider as the crosslinking density which shows rubber elasticity sufficient at the time of bridge formation and the outstanding mechanical strength. When denaturation rubber (3) is polyisoprene rubber, 0.1 - 20-mol % has the good Diels-Alder bridge formation part to an isoprene unit, and 1 - ten-mol % is desirable.

[0090] The heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (3) can contain the polymer and the various additives (for example, various stabilizers, a flame retarder, an antistatic agent, a coloring agent, a bulking agent) which have not received denaturation in the range which does not spoil the purpose of this invention other than denaturation rubber (3). It is desirable that it is 30 - 100% of the weight of the total amount of polymers, as for the content of the denaturation rubber (3) in the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (3), it is more desirable that it is further 60 - 100 % of the weight, and it is desirable that it is especially 90 - 100 % of the weight.

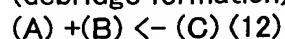
[0091] Moreover, the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (3) is a compound (D') which can also contain the compound (D) which has said rubber (C) and conjugated diene structure, and has said rubber (C') and dienophile structure. It can also contain.

[0092] Especially the compound (D) that has conjugated diene structure is not limited, but chain-like conjugated diene and annular conjugated diene can be used for it. The conjugated diene listed to the 1st table is suitably used for a compound (D) (among the 1st table, R5 -R10 express the radical chosen from H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C three H<sub>7</sub>, C six H<sub>5</sub>, and the group that consists of F, Cl, Br, and I, and even if respectively the same, they may differ.). Even if these are the same as the diene combined with the side chain of the rubber (A) which constitutes rubber (C), they may differ. Especially, a furan, a thiophene, cyclohexadiene, etc. are used suitably. Especially the content of rubber (C) and a compound (D) is not limited. Compound which has dienophile structure (D') The dienophile listed to the 2nd table is used suitably. These are rubber (A') which constitutes rubber (C'). You may differ, even if the same as the dienophile combined with the side chain.

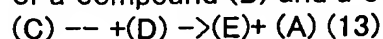
[0093] the crosslinking reaction which occurs in case it kneads under heating for generation of rubber (C) -- the following type (11) it is .



The rubber (C) which the Diels-Alder reaction illustrated by the above-mentioned formula (11) is a reversible reaction, and is a bridge formation object causes a reverse (retro) Diels-Alder reaction with heating, and dissociates it to rubber (A) and a compound (B) (formula (12)). (debridge formation)



[0094] Moreover, if it kneads under heating of the rubber constituent containing the compound (D) which has the rubber (C) and conjugated diene structure which were mentioned above, decrosslinking reaction will occur and the constituent containing the reactant (E) and rubber (A) of a compound (B) and a compound (D) will be produced (formula (13)).



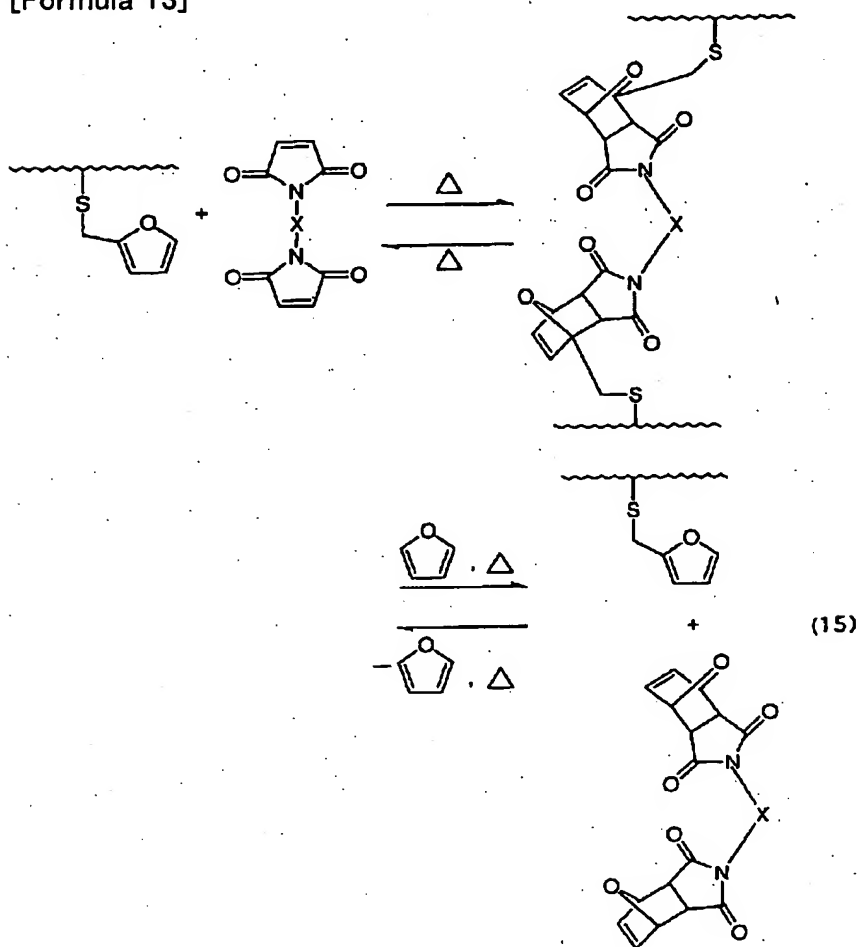
On the contrary, if it kneads under heating of the constituent containing a reactant (E) and rubber (A), crosslinking reaction will occur and the rubber constituent containing the compound (D) which has rubber (C) and conjugated diene structure will be produced (formula (14)).  
 (C)  $\rightleftharpoons$  (D)  $\leftarrow$  (E) + (A) (14)

The above-mentioned formula (13) and the reaction of (14) can be performed under existence of solvents, such as toluene, if needed.

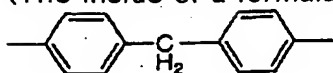
[0095] What illustrated concretely the above-mentioned formula (11), (12), the above-mentioned formula (13), and (14) is expressed to the following formula (15).

[0096]

[Formula 13]



(The inside of a formula and X are the following type [\*\* 14].)



It is the radical come out of and expressed.

[0097] The above-mentioned formula (11) The reaction expressed with - (15) is rubber (C') although rubber (C) is used as rubber which has the structure of cross linkage formed of a Diels-Alder reaction from conjugated diene structure and dienophile structure. Even if it attaches, the same reaction occurs.

[0098] Moreover, since the reaction rate is quick compared with the above-mentioned formula (11) and the reaction of (12), the above-mentioned formula (13) and the reaction of (14) can make formation and collapse of the structure of cross linkage cause quickly by using a compound (D) at the time of use of rubber (C). Rubber (C') It is the same even if it attaches.

[0099] The heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (3) can perform formation and collapse of the structure of cross linkage with heating. The

formation and collapse of the structure of cross linkage which are formed of a Diels-Alder reaction are reversible, and can be repeatedly performed by giving a temperature change any number of times.

[0100] Moreover, since the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (3) can make quick the rate of the bridge formation and debridge formation by the temperature change by containing the compound which has the compound or dienophile structure of having conjugated diene structure, it can also improve workability etc. in each application.

[0101] Furthermore, the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (4) - (9) is explained. Introduction and denaturation rubber (4) - (9) is explained. Denaturation rubber (4) - (9) is denaturation rubber which used the specific heat reversible reaction for crosslinking reaction. With a specific heat reversible reaction, it sets to denaturation rubber (4) here. Are the ester formation reaction of an acid-anhydride radical and a hydroxyl group, and it sets to denaturation rubber (5). Are the hemiacetal ester formation reaction of a carboxyl group and a vinyl ether radical, and it sets to denaturation rubber (6). Are the ionene formation reaction of an alkyl halide radical and a tertiary amine, and it sets to denaturation rubber (7). It is the urethane formation reaction of a phenolic hydroxyl group and an isocyanate radical, and in denaturation rubber (8), it is the reaction of an azlactone radical and a phenolic hydroxyl group, and is a nitroso dimer formation reaction by two nitroso groups in denaturation rubber (9). Each of these reactions is ligation reactions of Hazama of the existing reactive site and another reactive site, dissociates association with heating and is common in that association is again formed by cooling. Hereafter, these heat reversible reactions are generalized and explained to the heat reversible reaction of a reactive site A and a reactive site B about denaturation rubber (4) - (9).

[0102] Denaturation rubber (4) It uses a reaction with reactive sites A and B for crosslinking reaction, and in ordinary temperature, if bridge formation is formed and this is heated more than constant temperature, bridge formation will dissociate - (9), and if it cools after that, it will form bridge formation again. Denaturation rubber (4) - (9) takes one mode of the degrees.

\*\* It is rubber which has both or either of the reactive sites A and B. Rubber in which reactive sites A and B reacted, it has joined together between molecules, and bridge formation is formed in ordinary temperature (with denaturation rubber (9)) Rubber in which it is rubber which has a nitroso group, and nitroso groups reacted, it has joined together between molecules, and bridge formation is formed in ordinary temperature since the reactive sites A and B are the same.

\*\* It is rubber which has the rubber molecule which has either of the reactive sites A and B, and the compound which has another side. Rubber in which reactive sites A and B reacted, it has joined together by Hazama of a rubber molecule and a compound, and bridge formation is formed in ordinary temperature (with denaturation rubber (9)) Rubber in which it is rubber which has the rubber molecule which has a nitroso group, and the compound which has a nitroso group since the reactive sites A and B are the same, and nitroso groups reacted, it has joined together by Hazama of a rubber molecule and a compound, and bridge formation is formed in ordinary temperature.

[0103] In addition, although it exists in the mode of \*\* after each rubber molecule has joined together between molecules, and it exists in the mode of \*\* in ordinary temperature after the rubber molecule and the compound have joined together in order that denaturation rubber (4) - (9) may take the structure of cross linkage Above fixed temperature, in order that the structure of cross linkage may dissociate, in the mode of \*\*, it exists, after each rubber molecule has dissociated, and after the rubber molecule and the compound have dissociated, it exists in the mode of \*\*.

[0104] \*\* In the mode, you may have both reactive sites A and B in the rubber 1 molecule, and the rubber which has only a reactive site A in 1 molecule, and the rubber which has only a reactive site B in 1 molecule may be mixed. Especially, it is desirable to have both reactive sites A and B in rubber 1 molecule. Moreover, at least one side of rubber which has only a reactive site B in the rubber which has both reactive sites A and B in rubber 1 molecule, the rubber which has only a reactive site A in 1 molecule, and 1 molecule may be mixed.

[0105] \*\* In a mode, the reactive site which a rubber molecule has may be a reactive site A, or may be a reactive site B. When a compound has a reactive site B when a rubber molecule has a reactive site A, and a rubber molecule has a reactive site B, a compound has a reactive site A.

[0106] In denaturation rubber (4), reactive sites A and B are an acid-anhydride radical and a hydroxyl group. Although an acid-anhydride radical can put the acid-anhydride radical of the carboxylic acid of aliphatic series and an aromatic series system and both a cyclic anhydride radical and a non-cyclic anhydride radical can be used, especially a cyclic anhydride radical is used suitably. As for a cyclic anhydride radical, for example, a maleic-anhydride radical, a phthalic anhydride radical, a succinic-anhydride radical, and an anhydrous glutaric-acid radical are mentioned, and, as for a non-cyclic anhydride radical, for example, an acetic-anhydride radical, a propionic anhydride radical, and a benzoic anhydride radical are mentioned. Especially, the succinic-anhydride radical which the maleic anhydride added is desirable. In denaturation rubber (5), reactive sites A and B are a carboxyl group and a vinyl ether radical. In denaturation rubber (6), reactive sites A and B are an alkyl halide radical and the third class amino group. As for an alkyl halide radical, for example, alkyl bromide, alkyl chloride, phenyl bromide, phenyl chloride, benzyl bromide, and benzyl chloride are mentioned. Especially, benzyl bromide is desirable. As for the third class amino group, for example, a dimethylamino radical, a diethylamino radical, and a diphenylamino radical are mentioned. Especially, a dimethylamino radical is desirable. Although especially the combination of an alkyl halide radical and the third class amino group is not limited, its combination of benzyl bromide and a dimethylamino radical is desirable. In denaturation rubber (7), reactive sites A and B are a phenolic hydroxyl group and an isocyanate radical. In denaturation rubber (8), reactive sites A and B are an azlactone radical and a phenolic hydroxyl group. In denaturation rubber (9), reactive sites A and B are the same and nitroso groups.

[0107] \*\* When reactive sites A and B denaturalize in the condition of having already reacted, the denaturation rubber of a mode the rubber used as a raw material Or when reactive sites A and B carry out direct polymerization in the condition of having already reacted An operation of heating, cooling, etc. is added to the rubber obtained by denaturalizing the rubber which may be obtained directly and serves as a raw material so that it may have both reactive sites A and B, and the rubber by which the polymerization was carried out so that it might have both reactive sites A and B, and it may be obtained. \*\* In the denaturation rubber of a mode, the rubber which forms a compound and bridge formation is obtained denaturalizing the rubber which serves as a raw material so that it may have either of the reactive sites A and B, or by carrying out the polymerization of the rubber which has either of the reactive sites A and B. Moreover, after reactive sites A and B have reacted, it is obtained a polymerization or by denaturalizing.

[0108] What was mentioned above as rubber which receives the denaturation used for the raw material of denaturation rubber (1), and the same thing can be used for the rubber which receives denaturation in these cases.

[0109] \*\* voice -- especially the manufacture approach of rubber of having both reactive sites [ like ] A and B is not limited, but is manufactured by coincidence or the approach of introducing into rubber separately in the condition of having reacted reactive sites A and B. How to introduce the approach of introducing a reactive site A into rubber and a reactive site B into rubber hereafter is explained concretely. in addition, the voice of \*\* -- especially the manufacture approach of rubber of having either of the reactive sites [ like ] A and B is not limited, but is manufactured using either the approach of introducing the approach of introducing the following reactive site A into rubber, and a reactive site B into rubber, or the approach of introducing into rubber, after reactive sites A and B have reacted.

[0110] How to introduce into rubber the approach of introducing into rubber the acid-anhydride radical used for denaturation rubber (4) and a hydroxyl group is explained. Specifically, the approach the approach of introducing an acid-anhydride radical into rubber copolymerizes olefin content acid-anhydride monomers, such as a maleic anhydride, the method of making an acid-anhydride frame content compound react to the rubber which receives denaturation, and the method of carrying out the en reaction of the maleic anhydride are mentioned to diene system rubber. After the approach of introducing a hydroxyl group into rubber copolymerizes monomers,

such as vinyl acetate, the approach of performing hydrolysis, and the approach of making hydroxyl group-containing compound reacting to the rubber which receives denaturation and the method of making hydroxyl-group content mercapto compounds, such as mercaptoethanol, specifically react to diene system rubber are mentioned. The approach of introducing the compound which has an acid-anhydride frame and the half ester frame to which the hydroxyl group reacted, for example as an approach of introducing reactive sites A and B into rubber in the condition of having reacted by the macromolecule reaction, or the approach of copolymerizing is mentioned.

[0111] How to introduce into rubber the approach and vinyl ether radical which introduce into rubber the carboxyl group used for denaturation rubber (5) is explained. The approach the approach of introducing a carboxyl group into rubber copolymerizes carboxyl group content monomers, such as an acrylic acid and a methacrylic acid, and the approach of making a carboxyl group content compound reacting to the rubber which receives denaturation and the method of making carboxylic-acid content mercapto compounds, such as thioglycolic acid, specifically react to diene system rubber are mentioned. The approach the approach of introducing a vinyl ether radical into rubber copolymerizes vinyl ether radical content monomers, such as the divinyl ether, and the approach of making a vinyl ether radical content compound reacting to the rubber which receives denaturation and the method of making vinyl ether content mercapto compounds, such as mercapto ethyl vinyl ether, specifically react to diene system rubber are mentioned. The approach of introducing the compound which has the hemiacetal ester frame to which the carboxyl group and the vinyl ether radical reacted, for example as an approach of introducing reactive sites A and B into rubber in the condition of having reacted by the macromolecule reaction, or the approach of copolymerizing is mentioned.

[0112] How to introduce into rubber the approach and the third class amino group which introduce into rubber the alkyl halide radical used for denaturation rubber (6) is explained. The approach the approach of introducing an alkyl halide radical into rubber copolymerizes alkyl halide radical content monomers, such as for example, bromomethyl styrene and chloro methyl styrene, and the method of making alkyl halide radical content compounds, such as mercapto BUROMO toluene and mercapto chloro toluene, react to the rubber which receives denaturation are mentioned. The approach the approach of introducing the third class amino group into rubber copolymerizes the third class amino-group content monomers, such as for example, dimethylamino styrene and diethylamino styrene, and the method of making the third class amino-group content compounds, such as a dimethylamino thiophenol and a diethylamino thiophenol, react to the rubber which receives denaturation are mentioned. The approach of introducing the compound which has the ionene frame to which an alkyl halide radical and the third class amino group reacted, for example as an approach of introducing reactive sites A and B into rubber in the condition of having reacted by the macromolecule reaction, or the approach of copolymerizing is mentioned.

[0113] How to introduce into rubber the approach and isocyanate radical which introduce into rubber the phenolic hydroxyl group used for denaturation rubber (7) is explained. The approach the approach of introducing a phenolic hydroxyl group into rubber copolymerizes phenolic hydroxyl group content monomers, such as hydroxystyrene, and the method of making phenol nature hydroxyl group-containing compound, such as a mercapto phenol, react to the rubber which receives denaturation are mentioned. The approach the approach of introducing an isocyanate radical into rubber copolymerizes isocyanate radical content monomers, such as for example, isocyanate styrene and isocyanate acrylate, and the method of removing a protective group, after making the compound containing the isocyanate radical protected [ thiophenol / phenol KYAPPUDO isocyanate ] by the rubber which receives denaturation react are mentioned. The approach of introducing the compound which has the urethane frame to which the isocyanate radical and the phenolic hydroxyl group reacted, for example as an approach of introducing reactive sites A and B into rubber in the condition of having reacted by the macromolecule reaction, or the approach of copolymerizing is mentioned.

[0114] How to introduce into rubber the approach of introducing into rubber the azlactone radical used for denaturation rubber (8) and a phenolic hydroxyl group is explained. The approach

the approach of introducing an azlactone radical into rubber copolymerizes azlactone radical content monomers, such as for example, azlactone styrene and azlactone acrylate, and the method of making azlactone radical content compounds, such as an azlactone thiophenol, react to the rubber which receives denaturation are mentioned. The approach by which the approach of introducing a phenolic hydroxyl group into rubber is used for the rubber of the fourth mode of this invention, and the same approach are mentioned. The approach of introducing the compound which has the frame to which the azlactone radical and the phenolic hydroxyl group reacted, for example as an approach of introducing reactive sites A and B into rubber in the condition of having reacted by the macromolecule reaction, or the approach of copolymerizing is mentioned. [0115] How to introduce into rubber the nitroso group used for denaturation rubber (9) is explained. The approach the approach of introducing a nitroso group into rubber copolymerizes nitroso group content monomers, such as for example, nitroso styrene and nitroso acrylate, and the method of making nitroso group content compounds, such as a nitroso thiophenol and a nitrosyl chloride, react to the rubber which receives denaturation are mentioned. The approach of introducing the compound which has the frame in which the nitroso group dimerized as an approach of introducing into rubber after the nitroso group has reacted, for example by the macromolecule reaction, or the approach of copolymerizing is mentioned.

[0116] \*\* voice -- although it is desirable that it is what has two or more reactive sites A or B in intramolecular as for the compound used like, what has one reactive site A or B in intramolecular may be mixed.

[0117] \*\* The compound used for a mode is a compound which has the compound which has an acid-anhydride radical, or a hydroxyl group in denaturation rubber (4). As a compound which has an acid-anhydride radical, a bis-phthalic anhydride compound, a bis-succinic-anhydride compound, a bis-anhydrous glutaric-acid compound, and a bis-maleic-anhydride compound are mentioned, for example. As a compound which has a hydroxyl group, alcoholic compounds, such as glycols; 1,4-butanediol, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, and triethylene glycol, 1,6-hexanediol, 1, 8-octanediol, 1, 10-Deccan diol, trimethylolethane, trimethylol propane, and pentaerythritol, are mentioned, for example. Especially, 1,6-hexanediol, ethylene glycol, and a diethylene glycol are desirable.

[0118] \*\* The compound used for a mode is a compound which has the compound or vinyl ether radical which has a carboxyl group in denaturation rubber (5). As a compound which has a carboxyl group, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a phthalic acid, a maleic acid, and a fumaric acid are mentioned, for example. As a compound which has a vinyl ether radical, ethylene glycol divinyl ether, butanediol divinyl ether, 2, and 2-screw [p-(2-BINIROKISHI ethoxy) phenyl] propane is mentioned, for example. Especially, the ethylene glycol divinyl ether and the butanediol divinyl ether are desirable.

[0119] \*\* The compound used for a mode is a compound which has the compound or the third class amino group which has an alkyl halide radical in denaturation rubber (6). As a compound which has an alkyl halide radical, alpha, an alpha'-dibromo xylene, alpha, an alpha'-dichloro xylene, a bis-bromomethyl biphenyl, a bis-chloro methyl biphenyl, bis-BUROMO diphenylmethane, bis-chlorodiphenyl methane, a bis-bromomethyl benzophenone, a bis-chloro methyl benzophenone, a bis-BUROMO diphenyl propane, and a bis-chlorodiphenyl propane are mentioned, for example. As for the compound which has the third class amino group, tetramethylethylenediamine, a tetramethyl hexanediamine, and bisdimethyl aminobenzene are mentioned. Especially, a tetramethyl hexanediamine is desirable.

[0120] \*\* The compound used for a mode is a compound which has the compound or isocyanate radical which has a phenolic hydroxyl group in denaturation rubber (7). As a compound which has a phenolic hydroxyl group, dihydroxybenzene, a dihydroxy biphenyl, resol mold phenol resin, and novolak mold phenol resin are mentioned, for example. As a compound which has an isocyanate radical, aryl aliphatic series diisocyanate, such as cycloaliphatic diisocyanate, such as aliphatic series diisocyanate, such as aromatic series diisocyanate, such as 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, 2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, and p-phenylene diisocyanate, and hexamethylene di-isocyanate, and isophorone diisocyanate, and xylylene diisocyanate, etc. is mentioned, for example.



[0121] \*\* The compound used for a mode is a compound which has the compound or phenolic hydroxyl group which has an azlactone radical in denaturation rubber (8). As a compound which has an azlactone radical, bis-azlactone butane, bis-azlactone benzene, and a bis-azlactone hexane are mentioned, for example. What is used in the fourth mode of this invention mentioned above as a compound which has a phenolic hydroxyl group, and the same thing are mentioned.

[0122] \*\* The compound used for a mode is a compound which has a nitroso group in denaturation rubber (9). As a compound which has a nitroso group, a dinitroso propane, a dinitroso hexane, dinitroso benzene, and dinitroso toluene are mentioned, for example.

[0123] \*\* voice -- although especially the combination of the rubber which has either of the reactive sites A and B which can be set like, and the compound which has another side is not limited, in denaturation rubber (4), rubber is maleic-anhydride radical content diene system rubber, and its combination whose compounds are aliphatic series diols, such as 1,6-hexanediol, is desirable.

[0124] In denaturation rubber (5), rubber is carboxyl group content diene system rubber, and the combination whose compound is the divinyl ether of alkyl diols, such as the butanediol divinyl ether, is desirable.

[0125] In denaturation rubber (6), rubber is alkyl halide content diene system rubber, and the combination whose compounds are alkyl diamines, such as a tetramethyl hexanediamine, is desirable.

[0126] In denaturation rubber (7), rubber is phenolic hydroxyl group content diene system rubber, and the combination whose compounds are aromatic series diisocyanate, such as diphenylmethane diisocyanate, is desirable.

[0127] In denaturation rubber (8), rubber is phenolic hydroxyl group content diene system rubber, and although compounds are alkyl bis-azlactones, such as bis-azlactone butane, it is desirable.

[0128] In denaturation rubber (9), it is desirable that rubber is nitroso group content diene system rubber independent.

[0129] \*\* voice -- set like and, as for the amount of the bridge formation part in rubber, i.e., the amount for the bond part produced by the reaction with the reactive sites A and B in a rubber molecule, it is desirable that it is more than 0.1mol% to the monomer unit of rubber. In the above-mentioned range, it becomes the thing excellent in the reinforcement of denaturation rubber (4) - (9) etc.

[0130] \*\* voice -- as for the amount for the bond part which set like and was produced by the reaction with the amount of the bridge formation part in rubber, i.e., either of the reactive sites A and B in a rubber molecule, and another side in a compound, it is desirable that it is more than 0.1mol% to the monomer unit of rubber. In the above-mentioned range, it becomes the thing excellent in the reinforcement of denaturation rubber (4) - (9) etc.

[0131] \*\* voice -- as for the ratio of the rubber which sets like and has either of the reactive sites A and B, and the compound which has another side, it is desirable that the reactive site in a compound considers as 0.1-5Eq to 1Eq of reactive sites in a rubber molecule, and considering as 0.5-1.5Eq is more desirable. In the above-mentioned range, the reactive site which participates in bridge formation increases, and bridge formation effectiveness becomes high.

[0132] Denaturation rubber (4) Although especially the manufacture approach of - (9) is not limited, solution alligation and dry alligation can be used for it, for example. Solution alligation is the approach of carrying out solvent distilling off and manufacturing, after making crosslinking reaction perform in a meltable solvent. Dry alligation is an approach of making mixing and crosslinking reaction performing by a kneader etc., without using a solvent. Denaturation rubber (4) Which approach of solution alligation and dry alligation can also be used for manufacture of - (9), and, in all cases, reaction temperature is 50 degrees C or more.

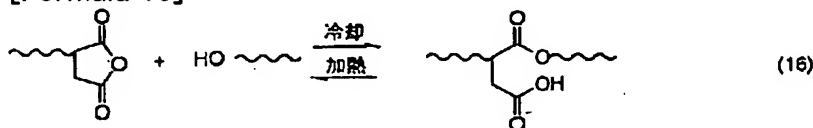
[0133] Denaturation rubber (4) In - (9), when denaturation rubber is the mode of \*\*, one sort of the rubber which has both reactive sites A and B, or two sorts or more can be used for the manufacture. Moreover, in denaturation rubber (4) - (9), when denaturation rubber is the mode of \*\*, one sort of the rubber which has either of the reactive sites A and B, or two sorts or more can be used for the manufacture, and one sort of the compound which has another side, or two sorts or more can be used for it.

[0134] Denaturation rubber (4) Reactive sites A and B reacted, - (9) is combined between rubber molecules or by Hazama of a rubber molecule and a compound, and bridge formation is formed in ordinary temperature. Denaturation rubber (4) If - (9) is heated more than constant temperature, the above-mentioned association will dissociate and bridge formation will collapse.

[0135] In denaturation rubber (4), an acid-anhydride radical and a hydroxyl group form ester, and are constructing a bridge. Collapse (debridge formation) and playback (re-bridge formation) of this bridge formation are illustrated by the following formula (16). Although the temperature (flow beginning temperature) from which debridge formation and re-bridge formation arise is based on crosslinking density etc., it is usually about 100-200 degrees C.

[0136]

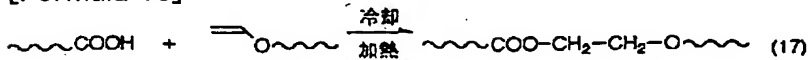
[Formula 15]



[0137] In denaturation rubber (5), a carboxyl group and a vinyl ether radical form hemiacetal ester, and are constructing a bridge. Collapse (debridge formation) and playback (re-bridge formation) of this bridge formation are illustrated by the following formula (17). Although the temperature (flow beginning temperature) from which debridge formation and re-bridge formation arise is based on crosslinking density etc., it is usually about 100-200 degrees C.

[0138]

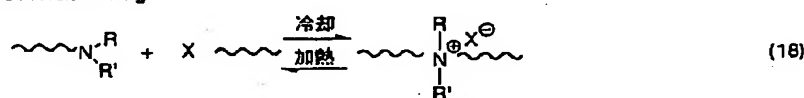
[Formula 16]



[0139] In denaturation rubber (6), an alkyl halide radical and a tertiary amine form ionene, and are constructing a bridge. Collapse (debridge formation) and playback (re-bridge formation) of this bridge formation are illustrated by the following formula (18). Although the temperature (flow beginning temperature) from which debridge formation and re-bridge formation arise is based on crosslinking density etc., it is usually about 100-200 degrees C.

[0140]

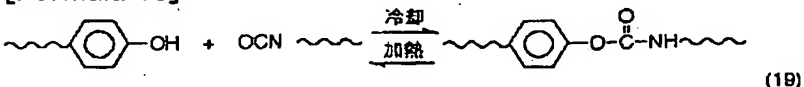
[Formula 17]



[0141] In denaturation rubber (7), a phenolic hydroxyl group and an isocyanate radical form urethane, and are constructing a bridge. Collapse (debridge formation) and playback (re-bridge formation) of this bridge formation are illustrated by the following formula (19). Although the temperature (flow beginning temperature) from which debridge formation and re-bridge formation arise is based on crosslinking density etc., it is usually about 100-200 degrees C.

[0142]

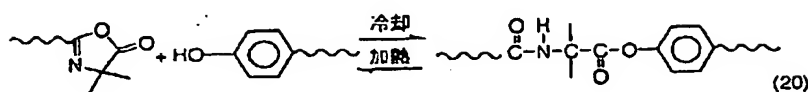
[Formula 18]



[0143] In denaturation rubber (8), an azlactone radical and a phenolic hydroxyl group form association, and are constructing a bridge. Collapse (debridge formation) and playback (re-bridge formation) of this bridge formation are illustrated by the following formula (20). Although the temperature (flow beginning temperature) from which debridge formation and re-bridge formation arise is based on crosslinking density etc., it is usually about 100-200 degrees C.

[0144]

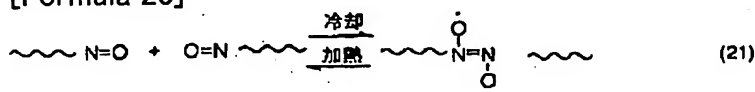
[Formula 19]



[0145] In denaturation rubber (9), two nitroso groups form a nitroso dimer and are constructing a bridge. Collapse (debridge formation) and playback (re-bridge formation) of this bridge formation are illustrated by the following formula (21). Although the temperature (flow beginning temperature) from which debridge formation and re-bridge formation arise is based on crosslinking density etc., it is usually about 100-200 degrees C.

[0146]

[Formula 20]



[0147] Denaturation rubber (4) Since bridge formation is formed in ordinary temperature, if rubber elasticity is shown and it heats more than constant temperature (working temperature, usually 50 degrees C or more), bridge formation will collapse, and - (9) shows a fluidity, and is excellent in heat-resistant aging nature, and continuation melting shaping can be stably carried out for a long time, and it forms the structure of cross linkage quickly in the cooling process after shaping. If it heats again more than working temperature, bridge formation will dissociate completely, and bridge formation will be formed if it cools again. Denaturation rubber (4) - (9) can perform dissociation of this structure of cross linkage, and the repeat of formation 3 times or more. Therefore, denaturation rubber (4) - (9) is excellent in rubber elasticity, and hot forming and recycle are easy for it.

[0148] Next, the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (4) - (9) is explained. The heat reversible bridge formation rubber constituent containing - (9) contains at least one denaturation rubber (4) rubber [ denaturation ] (4) mentioned above - (9). The number of the denaturation rubber to contain may be one, and it may be two or more sorts. Denaturation rubber (4) The heat reversible bridge formation rubber constituent containing - (9) can contain additives, such as various stabilizers, a flame retarder, an antistatic agent, a coloring agent, and a bulking agent. It can also add during manufacture of denaturation rubber (4) - (9), and these additives can also be added after manufacture.

[0149] moreover, the range in which the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (4) - (9) does not spoil the purpose of this invention -- further -- rubber other than denaturation rubber (4) - (9) -- one sort -- or two or more sorts can be contained. The strength property of the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (4) - (9) etc. can be adjusted by this, and also cheap \*\* of raw material expense can be planned. Rubber other than denaturation rubber (4) - (9) may be non-vulcanized rubber, and may be rubber after vulcanization. For example, the rubber used as the raw material of denaturation rubber (4) - (9) mentioned above is mentioned. Especially, thermoplastic elastomer is desirable when it is a thing after rubber other than denaturation rubber (4) - (9) vulcanizing. When the rubber elasticity of the heat reversible bridge formation rubber constituent which contains denaturation rubber (4) - (9) especially, processing ease, recycle nature, etc. are taken into consideration, the thermoplastic-elastomer constituent with which it is obtained according to the bridge formation performed while kneading an elastomer and thermoplastics at the temperature more than the softening temperature of the resin, and the so-called dynamic bridge formation, at least a part serves as a continuous phase, and the vulcanized-rubber phase from which at least a part serves as a discontinuous phase at a resin phase is in the condition distributed minutely is desirable.

[0150] As for the content of denaturation rubber (4) rubber [ in the heat reversible bridge formation rubber constituent containing - (9) / denaturation ] (4) - (9), it is desirable that it is 10% of the weight or more of the whole constituent, and it is more desirable that it is 50 % of the weight or more. The rubber elasticity of the heat reversible bridge formation rubber constituent containing denaturation rubber (4) - (9), processing ease, and recycle nature become enough in

the above-mentioned range.

[0151] The vulcanized-rubber constituent used for this invention contains rubber and a vulcanizing agent. Although it pastes up by elevated-temperature pressurization (heat press) and the rubber layered product of this invention obtains a heat reversible bridge formation rubber constituent and a vulcanized-rubber constituent so that it may mention later, at the time of a heat press, vulcanized rubber may already be vulcanized and may be a non-vulcanized thing.

[0152] What was mentioned above as rubber which receives the denaturation used for the raw material of denaturation rubber (1), and the same thing can be used for the rubber used for a vulcanized-rubber constituent.

[0153] A general rubber vulcanizing agent can be used for a vulcanizing agent. For example, a sulfur system vulcanizing agent, an organic peroxide system vulcanizing agent, a phenol resin system vulcanizing agent, and other vulcanizing agents are mentioned. Especially, a sulfur system vulcanizing agent is desirable. What is necessary is to mention powder sulfur, sedimentation nature sulfur, high dispersibility sulfur, surface-preparation sulfur, insoluble sulfur, JIMORUFO phosphorus disulfide, alkylphenol disulfide, etc. as a sulfur system vulcanizing agent, for example, just to specifically use 0.5 - 4 weight section extent to the rubber 100 weight section. Moreover, what is necessary is to mention benzoyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, 2,4-dichlorobenzyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-di-tert-butyl peroxide hexane, 2, 5-dimethyl hexane -2, 5-JI (par oxyl benzoate), etc., for example, just to use 1 - 15 weight section extent to the rubber 100 weight section as an organic peroxide system vulcanizing agent. Furthermore, what is necessary is to mention the mixed bridge formation system containing a halogen donor and alkylphenol resin, such as a bromination object of alkylphenol resin, and tin chloride, a chloroprene, etc. as a phenol resin system vulcanizing agent, for example, just to use 1 - 20 weight section extent to the rubber 100 weight section. In addition, a zinc white (it is 5 weight sections extent to the rubber 100 weight section), magnesium oxide (similarly 4 weight sections extent), a litharge (similarly 10 - 20 weight section extent), p-quinonedioxime, p-dibenzoyl quinonedioxime, tetra-chloro-para benzoquinone, Polly p-dinitroso benzene (similarly 2 - 10 weight section extent), methylenedianiline (similarly 0.2 - 10 weight section extent), etc. are mentioned.

[0154] A vulcanized-rubber constituent can contain other additives, for example, a vulcanization accelerator, a reinforcing agent, an antioxidant, processing aid, various stabilizers, a flame retarder, an antistatic agent, a coloring agent, a bulking agent, etc. in the range which does not spoil the purpose of this invention other than rubber and a vulcanizing agent.

[0155] The rubber layered product of this invention pastes up the above-mentioned heat reversible bridge formation rubber constituent and the above-mentioned vulcanized-rubber constituent with a heat press, and is obtained. Especially the conditions of a heat press are not limited. As for temperature, it is desirable that it is 140-190 degrees C, and it is more desirable that it is 150-180 degrees C. As for a pressure, it is desirable that it is 0.1-30MPa, and it is more desirable that it is 1-10MPa.

[0156] In using what is already vulcanized as a vulcanized-rubber constituent, the laminating of a heat reversible bridge formation rubber constituent and the vulcanized-rubber constituent is carried out, if a heat press is carried out, a part of heat reversible bridge formation rubber constituent will fuse, it will weld to a vulcanized-rubber constituent according to an anchor effect, and bridge formation will arise in Hazama of heat reversible bridge formation rubber and vulcanized rubber by the migration of the vulcanizing agent which remained in coincidence near the interface of a heat reversible bridge formation rubber layer and a vulcanized-rubber layer. Thereby, a heat reversible bridge formation rubber layer and a vulcanized-rubber layer paste up very firmly. Moreover, in using a non-vulcanized thing as a vulcanized-rubber constituent, the laminating of a heat reversible bridge formation rubber constituent and the unvulcanized-rubber constituent is carried out, if a heat press is carried out, a bridge will be constructed by the vulcanizing agent which an unvulcanized-rubber constituent contains, and bridge formation will arise in Hazama of heat reversible bridge formation rubber and vulcanized rubber in coincidence by the migration of the vulcanizing agent near the interface of a heat reversible bridge formation rubber layer and an unvulcanized-rubber layer. Thereby, a heat reversible bridge formation rubber layer and an unvulcanized-rubber layer paste up very firmly.

[0157] Especially the structure of the rubber layered product of this invention should just be structure which is not limited but includes the two-layer structure of a heat reversible bridge formation rubber layer and a vulcanized-rubber layer. For example, the upper and lower sides of a vulcanized-rubber layer can also be made into the three-tiered structure inserted in the heat reversible bridge formation rubber layer. Especially the configuration and magnitude of a rubber layered product of this invention are not limited, but can be freely decided according to an application etc. For example, the thickness of a heat reversible bridge formation rubber layer can consider as 0.1-10, and the plate that is 0.1-4mm at 0.1-100mm and a pan.

[0158] Especially the application of the rubber layered product of this invention is not limited, but can be made into various kinds of rubber structures.

[0159] In temperature with the rubber layered product of this invention lower than the temperature to which bridge formation of heat reversible bridge formation rubber collapses, a heat reversible bridge formation rubber layer shows the outstanding thermal resistance, and its adhesion of Hazama of a heat reversible bridge formation rubber layer and a vulcanized-rubber layer is firm, and the reinforcement of a rubber layered product is equal to the reinforcement of a rubber simple substance. On the other hand, since bridge formation of heat reversible bridge formation rubber collapses and a heat reversible bridge formation rubber layer softens in the temperature beyond the temperature to which bridge formation of heat reversible bridge formation rubber collapses, a heat reversible bridge formation rubber layer can be made to exfoliate easily from a vulcanized-rubber layer. Therefore, if the rubber layered product of this invention shows the same strength property and thermal resistance as the usual rubber simple substance and heats them to constant temperature, since it can make a heat reversible bridge formation rubber layer and a vulcanized-rubber layer exfoliate easily, it can be used as a recyclable product. For example, when a vulcanized-rubber layer is worn out by use or it damages, it can be made to be able to exfoliate from a heat reversible bridge formation rubber layer with heating, and a heat reversible bridge formation rubber layer can be made to carry out pressurization adhesion of the new vulcanized-rubber layer. In this case, before carrying out pressurization adhesion, a heat reversible bridge formation rubber layer can also be supplemented with a new heat reversible bridge formation rubber constituent. Moreover, when a heat reversible bridge formation rubber layer is worn out by use or it damages, it is made to exfoliate from a vulcanized-rubber layer with heating, and a vulcanized-rubber layer can be made to be able to carry out pressurization adhesion of the new heat reversible bridge formation rubber layer, or a heat reversible bridge formation rubber layer is softened with heating, and it can repair.

[0160] In the rubber layered product of this invention, although the temperature which makes a heat reversible bridge formation rubber layer and a vulcanized-rubber layer exfoliate should just be beyond temperature to which bridge formation of a heat reversible bridge formation rubber constituent collapses, it is desirable that it is lower than the temperature to which a vulcanized-rubber constituent deteriorates. Before degradation of a vulcanized-rubber constituent will take place substantially if the heating processing time is a short time even if it is the temperature beyond the temperature to which a vulcanized-rubber constituent deteriorates, a heat reversible bridge formation rubber constituent can be dissolved.

[0161] Conventionally, the technique of carrying out the heating laminating of the vulcanized-rubber layer to a hot melt system adhesives layer is proposed (for example, JP,10-183082,A). However, the hot melt system adhesives with which only many thermoplastics was generally blended had problems, like thermal resistance is low, and the adhesive property in an interface is bad and weak to repeat fatigue. On the other hand, the rubber layered product of this invention is excellent in thermal resistance and an adhesive property as above-mentioned, and those problems do not exist.

[0162] The rubber structure of this invention is the rubber structure which has the above-mentioned rubber layered product at least in a part. The rubber structure of this invention should just have the above-mentioned rubber layered product at least in the part. That is, the rubber structure of this invention may consist only of the above-mentioned rubber layered product, and the member which consists of an ingredient of the above-mentioned rubber layered

product, other rubber, resin, a metal, and others may compound-ize it. Especially the structure of the rubber structure of this invention is not limited. For example, it shall have the structure which uses as a heat reversible bridge formation rubber layer the member itself which uses as a vulcanized-rubber layer the member which carries out wear, breakage, etc., and carries out structure where a heat reversible bridge formation rubber layer exists so that the member may be touched, wear, breakage, etc. at least in a part. As the member which carries out wear, breakage, etc. especially is used as a vulcanized-rubber layer and the member is touched, it is 0.1-100mm and 1 with the still more desirable structure of having the structure where 0.1-10, and a heat reversible bridge formation rubber layer with a thickness of about 0.1-4mm exist, at least in a part mode.

[0163] In extensive fields, such as an automobile, an aircraft, and medicine, rubber can make the rubber structure of this invention all the rubber goods used at least for the part. For example, rubber vibration insulator; various rollers, such as sea related article; sound isolation mats, such as engineering works and buoys made of structural materials; rubber, such as hose; liner sheets, such as belt; high pressure hoses, such as tire; conveyor belts, such as a tire for automobiles, and a V belt, and an automobile hose, quake-absorbing rubber bearing, a rubber joint, seal packing, and a rubber fence, and a fender, a pneumatic spring, and vibration-deadening rubber; various sheets, such as a parking lot rubber sheet, are mentioned. Recycle nature is strongly demanded especially of the tire, and it is one desirable mode.

[0164]

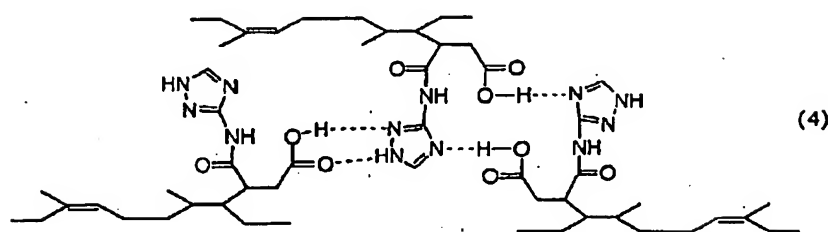
[Example] Although an example is shown below and this invention is concretely explained to it, this invention is not restricted to these.

1. The raw material shown below in preparation of a vulcanized-rubber constituent was used by the weight ratio shown in the 4th table, respectively, and the various vulcanized-rubber constituents shown in the 4th table were obtained.

\*\* Rubber iIR:Nipol IR-2200, iiSBR:Nipol by Nippon Zeon Co., Ltd. 1502, Nippon Zeon Co., Ltd. make, 23% \*\* compounding-agent carbon black of styrene contents: Japanese iris rack N339 HAF-HS; The zinc white by Showa Cabot Corp. : The Ginrei zinc white R, stearin acid [ by Toho Zinc Co., Ltd. ];bead stearin acid, Aroma oil by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. : DEZOREKKUSU No. 3, antioxidant [ by SHOWA SHELL SEKIYU K.K. ] (N-(1, 3-dimethyl butyl)-N'-phenyl-P-phenylene diamide):SANTO flex time 6C, Monsanto Japan sulfur: Oil processing sulfur, vulcanization-accelerator [ by the Karuizawa refinement place company ] (N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide):SANSERA CM-PO, 3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions industrial company make [0165] 2. The preparation polyisoprene rubber (Nipol IR-2200) of the polyisoprene rubber (hydrogen bond-ized IR) which has the reactive site which can form the preparation (a) hydrogen bond of preparation (1) various heat reversible bridge formation rubber, such as a heat reversible bridge formation rubber constituent, was dissolved in the xylene, a maleic anhydride and IRUGA NOx 1520 were added, and it stirred at 140 degrees C for 20 hours. The reaction solution was settled to ASENl tolyl and the denaturation polyisoprene rubber which introduced the maleic anhydride was obtained by carrying out reduced pressure drying. The percentage of a maleic anhydride to an isoprene unit was 5.8-mol%. 3-amino-1,2,4-triazole 19.36g (0.23 mols) was added to obtained maleic-anhydride denaturation polyisoprene-rubber 293g (it is 0.23 mols by maleic-anhydride frame conversion), and heating stirring was carried out with the pressurized kneader at 120 degrees C for 0.5 hours. It was checked by measurement of this reactant and 1 H-NMR spectrum that it is what the maleic anhydride and 3-amino-1,2,4-triazole of maleic-anhydride denaturation polyisoprene rubber have combined (the following formula (4)).

[0166]

[Formula 21]



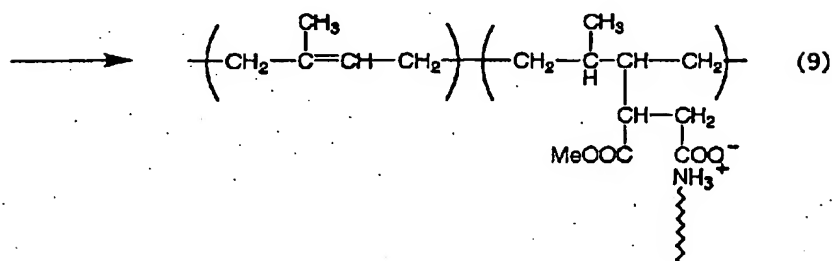
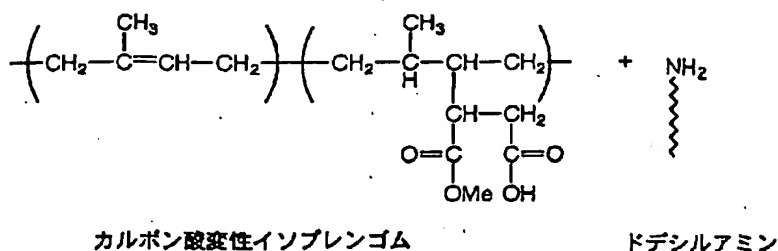
[0167] (b) The preparation styrene butadiene rubber (Nipol 1502) of the styrene butadiene rubber (hydrogen bond-sized SBR) which has the reactive site which can form hydrogen bond was dissolved in the xylene, a maleic anhydride and IRUGA NOx 1520 were added, and it stirred at 140 degrees C for 20 hours. The reaction solution was settled to the acetonitrile and the denaturation styrene butadiene rubber which introduced the maleic anhydride was obtained by carrying out reduced pressure drying. The percentage of a maleic anhydride to a monomer unit was 5.1-mol%. 3-amino-1,2,4-triazole 21.04g (0.2275 mols) was added to obtained maleic-anhydride denaturation styrene-butadiene-rubber 305g (it is 0.2275 mols by maleic-anhydride frame conversion), and it agitated with the pressurized kneader at 120 degrees C for 0.5 hours. It was checked by measurement of this reactant and 1 H-NMR spectrum that it is what the maleic anhydride and 3-amino-1,2,4-triazole of a maleic-anhydride denaturation styrene butadiene rubber have combined.

[0168] (c) The preparation polyisoprene rubber (Nipol IR-2200) of the polyisoprene rubber (onium chlorination IR) which has organic salt structure was dissolved in the xylene, a maleic anhydride and IRUGA NOx 1520 were added, and it agitated at 140 degrees C for 20 hours. The reaction solution was settled to the acetonitrile and the denaturation polyisoprene rubber which introduced the maleic anhydride was obtained by carrying out reduced pressure drying. The percentage of a maleic anhydride to an isoprene unit was 5.8-mol%. Methanol 9.67g (0.3022 mols) was added to the obtained maleic-anhydride denaturation polyisoprene-rubber 350g (it is 0.2747 mols by maleic-anhydride frame conversion) toluene solution (1L), and heating churning was carried out at 80 degrees C for 15 hours. Reduced pressure drying of the solution was reprecipitated and carried out with the methanol. n-DODENRU amine 56.02g (0.3022 mols) was added to the product after that, and it stirred with 120-degree-C pressurized kneader. By measurement of this reactant, 1 H-NMR spectrum, and an IR spectrum, the methanol added to the carboxyl group of the maleic-anhydride part of maleic-anhydride denaturation polyisoprene rubber, half esterification was carried out, the amino group of n-dodecyl amine ionized, ammonium salt generated, and it was checked that it is that (the following type (9)) in which both ion carried out ionic bond.

[0169]

[Formula 22]





[0170] (d) Dissolve adjustment polyisoprene-rubber (Nipol IR-2200) 260g (isoprene unit 3.8mol) of Diels-Alder-ized IR in xylene 2.54L, and they are 375g (3.8 mols) of maleic anhydrides, and IRUGA NOx 1520. 162g (0.38 mols) was added and it agitated at 140 degrees C for 20 hours. The reaction solution was settled to the acetonitrile and the denaturation polyisoprene rubber which introduced the maleic anhydride was obtained by carrying out reduced pressure drying. The percentage of a maleic anhydride to an isoprene unit was 5.8-mol%. Furfuryl alcohol 35.3g (0.36 mols, 1.5Eq) was added to obtained maleic-anhydride denaturation polyisoprene-rubber 300g (it is 0.24 mols by maleic-anhydride frame conversion), and heating churning was carried out with the pressurized kneader at 120 degrees C for 1 hour. It checked that it was what the maleic anhydride and furfuryl alcohol of maleic-anhydride denaturation polyisoprene rubber have combined by measurement of this reactant and 1 H-NMR spectrum. Furthermore, diphenyl bismaleimide 43.0g (0.12 mols) was added, heating churning was carried out with the pressurized kneader at 140 degrees C for 1 hour, and target Diels-Alder mold polyisoprene rubber was obtained.

[0171] (e) Dissolve preparation styrene-butadiene-rubber (Nipol 1502) 300g (butadiene unit 4.3mol) of the denaturation rubber (ester formation rubber) which used the reaction of an acid-anhydride radical and a hydroxyl group for crosslinking reaction in xylene 2.54L, and they are 105g (1.1 mols) of maleic anhydrides, and IRUGA NOx 1520. 180g (0.43 mols) is added, and it agitated for 20 hours and was made to react at 140 degrees C. The styrene butadiene rubber (maleic-anhydride radical content SBR) which introduced the maleic-anhydride radical was obtained by settling an acetonitrile and carrying out reduced pressure drying of the reaction solution. The percentage of the introduced maleic-anhydride radical in the obtained maleic-anhydride radical content SBR was 3.0-mol% to the butadiene unit. obtained maleic-anhydride radical content SBR(rate % of three mols of denaturation)100g -- 1,6-hexanediol 4.3g -- in addition, stirring mixing was carried out by the kneader on condition that 120 degrees C, 60rpm, and 20-minute Hazama, and the denaturation rubber (ester formation rubber) which used the reaction of an acid-anhydride radical and a hydroxyl group for crosslinking reaction was obtained.

[0172] (f) Dissolve preparation polyisoprene-rubber (Nipol IR-2200) 260g (isoprene unit 3.8mol) of the denaturation rubber (hemiacetal ester formation rubber) which used the reaction of a carboxyl group and a vinyl ether radical for crosslinking reaction in xylene 2.54L, and they are 186g (1.9 mols) of maleic anhydrides, and IRUGA NOx 1520. 162g (0.38 mols) is added, and it agitated for 20 hours and was made to react at 140 degrees C. The reaction solution was settled to the acetonitrile and the polyisoprene rubber (maleic-anhydride radical content IR) which introduced the maleic-anhydride radical was obtained by carrying out reduced pressure drying.



The percentage of the introduced maleic-anhydride radical in the obtained maleic-anhydride radical content IR was 3.0-mol% to the isoprene unit. The obtained maleic-anhydride radical content IR was made to react with a methanol among a pyridine catalyst, and the polyisoprene rubber (carboxyl group content IR) which introduced the carboxyl group was obtained. obtained carboxyl group content IR 134.3g (69.1mmol) -- 1,4-butanediol divinyl ether 4.91g (69.1mmol) and IRUGA NOx 1520 2.77g (2% of the weight of the whole) -- in addition, stirring mixing was carried out by the kneader on condition that 180 degrees C, 60rpm, and 10-minute Hazama, and the denaturation rubber (hemiacetal ester formation rubber) which used the reaction of a carboxyl group and a vinyl ether radical for crosslinking reaction was obtained.

[0173] (g) the preparation alkyl halide content isobutylene isoprene rubber (Exxpro 89-1 and Exxon chemistry company make --) of the denaturation rubber (ionene formation rubber) which used the reaction of an alkyl halide radical and the third class amino group for crosslinking reaction Tetramethyl hexanediamine 5.94g is added to bromine content 1.2wt% 459g (68.94mmol). By the kneader on condition that 120 degrees C, 60rpm, and 20-minute Hazama Stirring mixing was carried out and the denaturation rubber (ionene formation rubber) which used the reaction of an alkyl halide radical and the third class amino group for crosslinking reaction was obtained.

[0174] (h) Preparation polyisoprene-rubber (Nipol IR-2200) 200g of the denaturation rubber (urethane formation rubber) which used the reaction of an isocyanate radical and a phenolic hydroxyl group for crosslinking reaction is dissolved in xylene 2L, and 4-mercapto phenol 126g (1.0 mols) is added, and it agitated for 20 hours and was made to react at 140 degrees C. The reaction solution was settled to the methanol and the polyisoprene rubber (phenolic hydroxyl group content IR) which introduced the phenolic hydroxyl group was obtained by carrying out reduced pressure drying. The percentage of the introduced phenolic hydroxyl group in the obtained phenolic hydroxyl group content IR was 3.0-mol% to the isoprene unit. Diphenylmethane diisocyanate 5.43g was added to obtained phenolic hydroxyl group content IR 100g, stirring mixing was carried out by the kneader on condition that 120 degrees C, 60rpm, and 20-minute Hazama, and the denaturation rubber (urethane formation rubber) which used the reaction of an isocyanate radical and a phenolic hydroxyl group for crosslinking reaction was obtained.

[0175] (i) The phenolic hydroxyl group content IR was obtained by the approach same with the reaction of an azlactone radical and a phenolic hydroxyl group having been shown in preparation (h) of the denaturation rubber (azlactone phenol addition rubber) used for crosslinking reaction. Bis-azlactone butane 6.08g was added to obtained phenolic hydroxyl group content IR 100g, stirring mixing was carried out by the kneader on condition that 120 degrees C, 60rpm, and 20-minute Hazama, and the denaturation rubber (azlactone phenol addition rubber) which used the reaction of an azlactone radical and a phenolic hydroxyl group for crosslinking reaction was obtained.

[0176] (j) Preparation polyisoprene-rubber (Nipol IR-2200) 200g of the denaturation rubber (nitroso dimer formation rubber) which used the dimerization reaction of a nitroso group for crosslinking reaction is dissolved in chloroform 2L, and 65.5g (1.0mmol) of nitrosyl chlorides is added, and it agitated for 20 hours and was made to react at 0 degree C. The reaction solution was settled to the methanol and the denaturation rubber (nitroso dimer formation rubber) which used the dimerization reaction of a nitroso group for crosslinking reaction was obtained by carrying out reduced pressure drying. The percentage of the introduced nitroso group in the obtained nitroso dimer formation rubber was 4.0-mol% to the isoprene unit.

[0177] (2) The raw material shown below in preparation of the heat reversible bridge formation rubber constituent using various heat reversible bridge formation rubber etc. was used by the weight ratio shown in the 4th table, respectively, and the heat reversible bridge formation rubber constituent of each example shown in the 4th table and the rubber constituent of each example of a comparison were obtained.

\*\* The hemiacetal ester formation rubber vii obtained by the ester formation rubber vi above obtained by the Diels-Alder-ized IRv above obtained by the onium chlorination IRiv above obtained by the hydrogen bond-ized SBRiii above obtained by the hydrogen bond-ized IRii above obtained by the rubber i above Nitroso dimer formation rubber xi IR (polyisoprene rubber): Nipol obtained by the azlactone phenol addition rubber x above obtained by the urethane formation

rubber ix above obtained by the ionene formation rubber viii above obtained above IR-2200xiiSBR(styrene butadiene rubber):Nipol 1502xiiiSEBS (hydrogenation object of a styrene-butylene-styrene block copolymer) : [ Made in / shell company / Clayton G1652, ] straight chain structure, and styrene / rubber ratio -- 29/71wt%xiv alkyl halide content isobutylene-isoprene-rubber:Exxpro 89-1 [0178] \*\* compounding agent carbon black: -- Japanese iris rack N339 HAF-HS zinc white: -- Ginrei zinc white R stearin acid: -- bead stearin acid antioxidant (N-(1,3-dimethyl butyl)-N'-phenyl-P-phenylene diamide): -- SANTO flex time 6C sulfur: -- oil processing sulfur vulcanization-accelerator (N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide): -- SANSERA CM-PO [0179] 3. After Carrying Out Laminating in Form Which Inserts One Sheet of Heat Reversible Bridge Formation Rubber Constituent of Each Example, or Rubber Constituent of Each Example of Comparison into Two Sheets of Preparation Each Vulcanized-Rubber Constituent of Rubber Layered Product and Considering as Three-tiered Structure, A heat press is performed for 20 minutes at pressure 1MPa and 160 degrees C. Magnitude 15cmx15cm, Each rubber layered product with a thickness of 5mm (A horizon (vulcanized-rubber layer) : 2mm in 1mm in 2mm in thickness and B horizon (example is heat reversible bridge formation rubber layer, and example of comparison is rubber layer):thickness, C layer (vulcanized-rubber layer):thickness) was obtained ( drawing 1 ). In addition, what was vulcanized with a heat press for 20 minutes at 160 degrees C was used for the sheet of a vulcanized-rubber constituent by the non-vulcanized thing and 1MPa.

[0180] 4. Evaluation (1) adhesive property and recycle nature JIS of rubber layered product Based on the convention of K6256, the friction test was performed and breakaway strength was measured. After leaving a sample for 1 hour in an ambient atmosphere (ordinary temperature, 120 degrees C, or 190 degrees C), it is made to become the include angle of 180 degrees using magnitude 100mmx10mm and a thing with a thickness of 5mm, and the friction test was presented with it. The breakaway rate was made into 50 mm/min and the breakaway side was made into the interface of an A horizon and a B horizon. The breakaway strength of the friction test of the sample with which the room temperature or the 120-degree C ambient atmosphere was presented estimated the adhesive property. Moreover, the breakaway strength of the friction test of the sample with which the 190-degree C ambient atmosphere was presented estimated recycle nature. Said breakaway strength made x the larger thing than O and 1 N/cm for what was 1 or less N/cm.

[0181] (2) After carrying out the dipping of solvent-resistance magnitude 10mmx10mm and the sample with a thickness of 5mm to toluene and a methyl ethyl ketone for 10 minutes at a room temperature, it took out, the condition of an appearance was observed by viewing, and solvent resistance was evaluated. What the elution of a B horizon was regarded as was made into x, and what was not seen was made into O.

[0182] (3) The constant distortion fatigue test was performed using the JIS-K-No. 6251 or 3 form bumb bell shape-like sample with a fatigue-resistant thickness of 5mm. The conditions of a constant distortion fatigue test were made into distortion, ordinary temperature, and 24 hours 100%. Then, the fatigue test was repeatedly performed on condition that 400rpm, and fatigue resistance was evaluated.

[0183] A result is shown in the 4th table. It turns out that the rubber layered product of this invention can be excellent in an adhesive property in a room temperature and 120 degrees C, and it can exfoliate easily in 190 degrees C in the interface of a heat reversible bridge formation rubber layer and a vulcanized-rubber layer (examples 1-30). Therefore, since the rubber layered product of this invention can exfoliate both layers easily by heating when a heat reversible bridge formation rubber layer or a vulcanized-rubber layer carries out wear, breakage, etc., it is excellent in recycle nature. The rubber with which this is used for the raw material of the heat reversible bridge formation rubber of a heat reversible bridge formation rubber layer, When the rubber of a vulcanized-rubber layer is of the same kind (examples 1-4, 10, 14-16, and 18-23), [ not only ] In a case (an example 5, 11- 13, 17, and 24-30) of a different kind, it is the same, and it is the same when the heat reversible bridge formation rubber constituent of a heat reversible bridge formation rubber layer contains a part of rubber other than heat reversible bridge formation rubber (examples 6-9). Moreover, in case the above-mentioned thing prepared the

rubber layered product of this invention, when a non-vulcanized vulcanized-rubber constituent was used (examples 1, 11, 14, 21, and 24) and the vulcanized-rubber constituent after vulcanization was used (examples 2-10, 12, 13, 15-20, 22 and 23, and 25-30), it was being able to say similarly.

[0184] On the other hand, the rubber layered product which does not use a heat reversible bridge formation rubber constituent was inferior to the adhesive property of 120 degrees C, solvent resistance, and fatigue resistance, or (examples 1 and 2 of a comparison) inferior (examples 3 and 4 of a comparison) to recycle nature.

[0185]

[Table 7]

第4表 (その1)

		比較例				実施例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
A層およびC層 (加硫ゴム組成物)	IR SBR カーボンブラック 亜鉛華 ステアリン酸 アロマオイル 老化防止剤 硫黄 加硫促進剤	100 3 1 2.1 1	100 3 1 2.1 1	100 3 1 2.1 1	100 50 3 1 30 2 2.1 1	100 3 1 2.1 1	100 3 1 2.1 1	100 3 1 2.1 1	100 50 3 1 30 2 2.1 1
A層およびC層 (加硫ゴム組成物) の プレス前状況		未加硫	加硫	加硫	加硫	未加硫	加硫	加硫	加硫
B層 (熱可逆架橋ゴ ム組成物またはゴム 組成物)	IR 水素結合化IR オニウム塩化IR SBR SEBS 水素結合化SBR カーボンブラック 亜鉛華 ステアリン酸 老化防止剤 硫黄 加硫促進剤	100 3 1	100 3 1	100 3 1 2.1 1	100 50 3 1 2 2.1 1	100	100	100	100 50 2
接着性	室温 (N/cm) 120℃ (N/cm)	24.7 6.3	15.4 3.4	21.6 10.8	13.8 8.6	33.0 21.5	22.5 15.4	21.8 13.9	22.3 16.8
リサイクル性	190℃ (N/cm) 評価	0.4 ○	0.3 ○	9.7 ×	7.7 ×	0.5 ○	0.4 ○	0.4 ○	0.3 ○
耐溶剤性		×	×	○	○	○	○	○	○
耐疲労性		×	×	○	○	○	○	○	○

[0186]

[Table 8]

第4表(その2)

		実 施 例					
		5	6	7	8	9	10
A層およびC層 (加硫ゴム組成物)	I R	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	S B R		5 0	5 0	5 0	5 0	5 0
	カーボンブラック		3	3	3	3	3
	亜鉛華	1	1	1	1	1	1
	ステアリン酸		3 0	3 0	3 0	3 0	3 0
	アロマオイル		2	2	2	2	2
	老化防止剤	2. 1	2. 1	2. 1	2. 1	2. 1	2. 1
	硫黄 加硫促進剤	1	1	1	1	1	1
A層およびC層(加硫ゴム組成物)の プレス前状況		加 硫	加 硫	加 硫	加 硫	加 硫	加 硫
B層(熱可逆架橋ゴ ム組成物またはゴム 組成物)	I R	1 0 0					1 0 0
	水素結合化 I R						
	オニウム塩化 I R						
	フェニル-アセタール化 I R						
	S B R		5	3 0		4 0	
	S E B S				1 0		
	水素結合化 S B R		9 5	7 0	9 0	6 0	
	カーボンブラック		5 0	5 0	5 0	5 0	
	亜鉛華						
	ステアリン酸		2	2	2	2	
接着性	室温 (N/cm)	20.5	21.6	20.5	20.8	12.8	23.0
	120 ℃ (N/cm)	16.4	16.5	15.5	17.5	14.8	18.0
リサイクル性	190 ℃ (N/cm)	0. 3	0. 3	0. 3	0. 2	0. 3	0. 4
	評価	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性		○	○	○	○	○	○
耐疲労性		○	○	○	○	○	○

[0187]

[Table 9]

第4表 (その3)

		実 施 例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
A層およびC層 (加硫ゴム組成物)	IR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	SBR										
	カーボンブラック			50			50	50	50	50	50
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	アロマオイル			30			30	30	30	30	30
	老化防止剤			2			2	2	2	2	2
	硫黄	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	加硫促進剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A層およびC層 (加硫ゴム組成物) のプレス前状況		未加硫	加 硫	加 硫	未加硫	加 硫	加 硫	加 硫	加 硫	加 硫	加 硫
B層 (熱可逆架橋ゴム組成物またはゴム組成物)	エステル形成ゴム	100	100	100							
	ヘキサメチルエステル形成ゴム				100	100	100				
	アイオノン形成ゴム							100			
	ウレタン形成ゴム								100		
	アズラクトン・フェノール付加ゴム									100	
	ニトロニ量体形成ゴム										100
	カーボンブラック			50			50	50	50	50	50
	亜鉛華			3			3	3	3	3	3
	ステアリン酸			1			1	1	1	1	1
	老化防止剤			2			2	2	2	2	2
接着性	室温 (N/cm)	33.2	22.6	22.3	24.8	22.8	22.5	19.5	22.6	21.5	21.8
	120℃ (N/cm)	21.5	16.4	16.7	15.9	15.9	16.7	14.6	16.7	15.4	17.6
リサイクル性	190℃ (N/cm)	0.4	0.4	0.3	0.4	0.5	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2
	評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐疲労性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0188]

[Table 10]

第4表 (その4)

		実 施 例									
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
A層およびC層 (加硫ゴム組成物)	IR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	SBR										
	カーボンブラック			50			50	50	50	50	50
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	アロマオイル			30			30	30	30	30	30
	老化防止剤			2			2	2	2	2	2
	硫黄	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	加硫促進剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A層およびC層 (加硫ゴム組成物) のプレス前状況		未加硫	加 硫	加 硫	未加硫	加 硫	加 硫	加 硫	加 硫	加 硫	加 硫
B層 (熱可逆架橋ゴム組成物またはゴム組成物)	エステル形成ゴム	100	100	100							
	ヘキサメチルエステル形成ゴム				100	100	100				
	アイオノン形成ゴム							100			
	ウレタン形成ゴム								100		
	アズラクトン・フェノール付加ゴム									100	
	ニトロニ量体形成ゴム										100
	カーボンブラック			50			50	50	50	50	50
	亜鉛華			3			3	3	3	3	3
	ステアリン酸			1			1	1	1	1	1
	老化防止剤			2			2	2	2	2	2
接着性	室温 (N/cm)	32.3	22.3	22.7	20.9	23.8	22.9	19.6	22.3	21.9	22.8
	120℃ (N/cm)	21.5	15.4	16.8	13.9	13.9	16.8	14.4	16.5	15.5	17.5
リサイクル性	190℃ (N/cm)	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
	評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐疲労性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0189]

[Effect of the Invention] The rubber layered product of this invention is used suitable for the rubber structure which can exchange only the part easily, when wear and breakage arise in a part. Moreover, the rubber structure of this invention makes the tire for automobiles the start,

and rubber is used suitable for all the rubber goods used at least for the part in extensive fields, such as an automobile, an aircraft, and medicine.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view of an example of the rubber layered product of this invention.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-96671

(P2001-96671A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 3 2 B 25/04

識別記号

F I

B 3 2 B 25/04

テ-マコ-ト\*(参考)

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平11-262739

(22) 出願日 平成11年9月16日 (1999.9.16)

(31) 優先権主張番号 特願平11-209873

(32) 優先日 平成11年7月23日 (1999.7.23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 井川 勝弘

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株

式会社平塚製造所内

(72) 発明者 知野 圭介

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株

式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望裕 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム積層体

(57) 【要約】

【課題】一部に摩耗や破損が生じた場合に、その部分のみを容易に交換できるゴム製品に好適に用いられるゴム積層体の提供。

【解決手段】熱可逆架橋ゴム組成物からなる熱可逆架橋ゴム層と、加硫ゴム組成物からなる加硫ゴム層とを積層してなるゴム積層体。

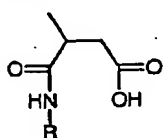


## 【特許請求の範囲】

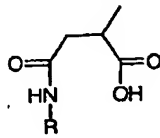
【請求項 1】熱可逆架橋ゴム組成物からなる熱可逆架橋ゴム層と、加硫ゴム組成物からなる加硫ゴム層とを積層してなるゴム積層体。

【請求項 2】前記熱可逆架橋ゴム組成物における熱可逆架橋ゴムの含有量が、全ポリマー量の 30～100 重量 % である請求項 1 に記載のゴム積層体。

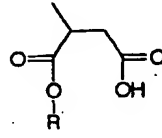
【請求項 3】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、水酸基、第一級アミノ基および第二級アミノ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つと、第三\*10



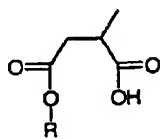
(1)



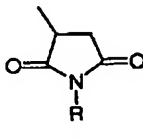
(2)



(3)



(4)



(5)

(Rは複素環アミン)

【請求項 5】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、側鎖に有機塩構造を有する変性ゴムである請求項 1 または 2 に記載のゴム積層体。

【請求項 6】前記有機塩構造が、炭素数 6 個以上の直鎖状のアルキル基を有する有機塩構造である請求項 5 に記載のゴム積層体。

【請求項 7】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、共役ジエン構造とジエノフィル構造からディールス-アルダー反応によって形成される架橋構造を有する変性ゴムである請求項 1 または 2 に記載のゴム積層体。

【請求項 8】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、酸無水物基と水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴムである請求項 1 または 2 に記載のゴム積層体。

【請求項 9】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、カルボキシル基とビニルエーテル基との反応を架橋反応に利用した変性ゴムである請求項 1 または 2 に記載のゴム積層体。

【請求項 10】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基との反応を架橋反応に利用した変性ゴムである請求項 1 または 2 に記載のゴム積層体。

【請求項 11】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、イソシアネート基とフェノール性水酸

\* 級アミノ基およびカルボニル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つとによる水素結合を形成しうる反応部位を有する変性ゴムである請求項 1 または 2 に記載のゴム積層体。

【請求項 4】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、下記式 (1)、(2)、(3)、

(4)、(5) の少なくとも 1 つの基を有する請求項 3 に記載のゴム積層体。

【化 1】

基との反応を架橋反応に利用した変性ゴムである請求項 1 または 2 に記載のゴム積層体。

【請求項 12】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、アズラクトン基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴムである請求項 1 または 2 に記載のゴム積層体。

【請求項 13】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、ニトロソ基の二量化反応を架橋反応に利用した変性ゴムである請求項 1 または 2 に記載のゴム積層体。

【請求項 14】請求項 1～13 のいずれかに記載のゴム積層体を少なくとも一部に有するゴム構造体。

【請求項 15】請求項 1～13 のいずれかに記載のゴム積層体を少なくとも一部に有するタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可逆架橋ゴム層と、加硫ゴム層とを積層してなり、加熱により容易に層ごとに分離することができる積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】加硫ゴム製品は、製品の一部に摩耗や破損が生じた場合、その部分のみを交換することは非常に困難であった。例えば、タイヤのトレッド部分が摩耗した場合には、リトレッドを行うことは困難であった。従って、通常、このような場合には、タイヤ全体の交換を

行っていた。そこで、製品リサイクル等の観点より、製品の一部に摩耗や破損が生じた場合に、その部分のみを容易に交換できるものが望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、一部に摩耗や破損が生じた場合に、その部分のみを容易に交換できるゴム製品に好適に用いられるゴム積層体を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、熱可逆架橋ゴム組成物からなる熱可逆架橋ゴム層と、加硫ゴム組成物からなる加硫ゴム層とを積層してなるゴム積層体を提供する。

【0005】前記熱可逆架橋ゴム組成物における熱可逆\*

\* 架橋ゴムの含有量が、全ポリマー量の30~100重量%であるのが好ましい。

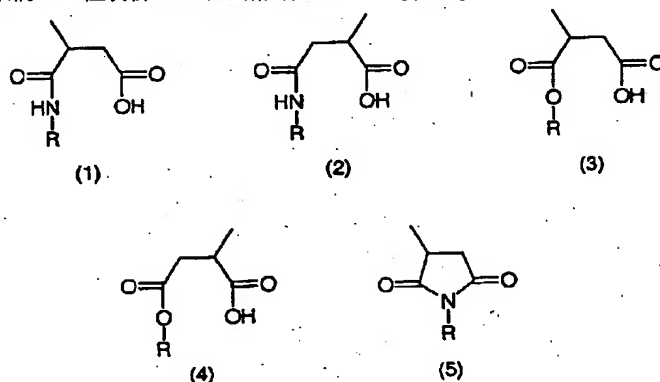
【0006】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、水酸基、第一級アミノ基および第二級アミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1つと、第三級アミノ基およびカルボニル基からなる群より選ばれる少なくとも1つとによる水素結合を形成しうる反応部位を有する変性ゴムであるのが好ましい一態様である。

【0007】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、下記式(1)、(2)、(3)、

(4)、(5)の少なくとも1つの基を有するのが好ましい一態様である。

【0008】

【化2】



(Rは複素環アミン)

【0009】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、側鎖に有機塩構造を有する変性ゴムであるのが好ましい一態様である。

【0010】前記有機塩構造が、炭素数6個以上の直鎖状のアルキル基を有する有機塩構造であるのが好ましい。

【0011】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、共役ジエン構造とジェノフィル構造からディールス-アルダー反応によって形成される架橋構造を有する変性ゴムであるのが好ましい一態様である。

【0012】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、酸無水物基と水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴムであるのが好ましい一態様である。

【0013】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、カルボキシル基とビニルエーテル基との反応を架橋反応に利用した変性ゴムであるのが好ましい一態様である。

【0014】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基との反応を架橋反応に利用した変性ゴムであるのが好ましい一態様である。

【0015】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、イソシアネート基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴムであるのが好ましい一態様である。

【0016】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、アズラクトン基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴムであるのが好ましい一態様である。

【0017】前記熱可逆架橋ゴム組成物が含有する熱可逆架橋ゴムが、ニトロソ基の二量化反応を架橋反応に利用した変性ゴムであるのが好ましい一態様である。

【0018】また、本発明は、前記ゴム積層体を少なくとも一部に有するゴム構造体を提供する。

【0019】前記ゴム積層体がタイヤであるのは、好ましい一態様である。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム積層体は、熱可逆架橋ゴム組成物からなる熱可逆架橋ゴム層と、加硫ゴム組成物からなる加硫ゴム層とを積層してなるゴム積層体である。本発明に用いられる熱可逆架橋ゴム組成物は、熱可逆架橋ゴムを

有する。熱可逆架橋ゴムは、常温では架橋しているが、加熱により脱架橋し流動性を持ち、この転換を可逆的に何度でも行うことができるゴムをいう。本発明に用いられる熱可逆架橋ゴム組成物は、例えば、水素結合を形成しうる反応部位を有する変性ゴム(1)、特に、水酸基(カルボキシル基を含む)、第一級アミノ基および第二級アミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1つと、第三級アミノ基およびカルボニル基からなる群より選ばれる少なくとも1つとによる水素結合を形成しうる反応部位を有する変性ゴム(1)；有機塩構造を有する変性ゴム(2)、特に、側鎖に有機塩構造を有する変性ゴム(2)；共役ジエン構造とジエノフィル構造からディールス-アルダー反応によって形成される架橋構造を有する変性ゴム(3)；酸無水物基と水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム(4)；カルボキシル基とビニルエーテル基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム(5)；ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム(6)；イソシアネート基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム(7)；アズラクトン基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム(8)；ニトロソ基の二量化反応を架橋反応に利用した変性ゴム(9)を少なくとも1つ含有する。以下、変性ゴム(1)～(9)を含有する組成物について説明する。

【0021】まず、変性ゴム(1)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物について説明する。水素結合は、ドナーとアクセプターとから形成されるものである。従って、変性ゴム(1)は、次のいずれかの態様をとる。

①ドナーとアクセプターとの両方を有するゴム。

②ドナーとアクセプターとのいずれか一方を有するゴム。この場合には、他方を有する化合物を熱可逆架橋ゴム組成物が含有することを要する。

【0022】①のゴムにおいては、1分子中にドナーとアクセプターの両方を有していてもよく、1分子中にドナーのみ有するものとアクセプターのみ有するものとが混合されていてもよい。中でも、①のゴムは、1分子中にドナーとアクセプターの両方を有しているのが好ましい。

【0023】②のゴムにおいては、ゴムが有する反応部位は、ドナーであってもアクセプターであってもよい。ゴムがドナーを有する場合には、熱可逆架橋ゴム組成物が含有する化合物がアクセプターを有し、ゴムがアクセプターを有する場合には、熱可逆架橋ゴム組成物が含有する化合物がドナーを有する。

【0024】ここでドナーとは、水素結合を形成している水素と、部分的にイオン性を持つ共有結合を形成する陽子供与体(プロトンドナー)となる陰性原子または陰性原子を含む置換基をいう。陰性原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子が挙げられる。これらの陰性原子を含む置換基、即ち、ドナーとしては、例えば、-O

H、-NH-が挙げられる。具体的には、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、カルボン酸(脂肪酸を含む。)のカルボキシル基中の水酸基；アミノ基(アミド基を含む。)が好適に例示される。

【0025】また、アクセプターとは、水素結合を水素とともに形成する陽子受容体(プロトンアクセプター)となる陰性原子または陰性原子を含む置換基をいう。アクセプター中の陰性原子としては、例えば、酸素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。これらの陰性原子を含む置換基、即ち、アクセプターとしては、例えば、-CO-、-N=を含む-NR<sup>1</sup> R<sup>2</sup> (式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す。R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、同一であっても、異なってもよい。)、-COOH、-COOR<sup>3</sup> (式中、R<sup>3</sup> は、炭素数1～20のアルキル基またはアリール基を表す。)、-C≡N、-NCO、-SCN、=N OH、-NHCONH<sub>2</sub>、-CONH-、=SO、-CSSH、-SCNH<sub>2</sub>、-COSH、-CSOH、-OP(=O)(OR<sup>4</sup>)、(式中、R<sup>4</sup> は、水素原子、フェニル基または炭素数1～20のアルキル基を表す。2つのR<sup>4</sup> は、同一であっても、異なってもよい。)、複素環アミン含有基が挙げられる。

【0026】ドナーとアクセプターの組み合わせは、特に限定されないが、ドナーが、水酸基、第一級アミノ基および第二級アミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、アクセプターが、第三級アミノ基およびカルボニル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであるのが好ましい。ここで、「水酸基」はカルボン酸中の水酸基を含み、「第一級アミノ基および第二級アミノ基」はアミド基を含む。これらのドナーとアクセプターの組み合わせであると、耐熱性に優れ、コールドフロー性が低く、水素結合形成時に比べ高温での水素結合崩壊時の粘度の低下が大きく、本発明のゴム積層体のリサイクルがより容易となる。

【0027】中でも、ドナーが、複素環アミン含有基の有するアミノ基であり、アクセプターがカルボニル基含有基の有するカルボニル基であるのが好ましい。複素環アミン含有基の有するアミノ基が好ましいのは、環構造を形成していないアミノ基に比べて容易に水素結合するので、変性ゴム(1)の耐熱フロー性が優れたものとなるためである。ここで、(i)カルボニル基含有基は、例えば、カルボニル基、カルボキシル基、アミド基、エステル基、イミド基が挙げられる。このような基を導入しうる化合物としては、例えば、カルボン酸およびその誘導体が、特に限定されことなく挙げられる。カルボン酸化合物としては、例えば、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸等いずれであってもよい。また、カルボン酸誘導体としては、例えば、カルボン酸無水物、エステル、ケトン、アミノ酸、アミド類、

イミド類、チオカルボン酸（メルカプト基含有カルボン酸）が挙げられる。

【0028】(i) カルボニル基含有基を導入しうる化合物としては、具体的には、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、メルカプト酢酸等のカルボン酸および置換基含有カルボン酸；無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物；マレイン酸エステル、マロン酸エステル、スクシン酸エステル、グルタル酸エステル、エチルアセテート等の脂肪族エステル；フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、エチル-m-アミノベンゾエート、メチル-p-ヒドロキシベンゾエート等の芳香族エステル；キノン、アントラキノン、ナフトキノン等のケトン；グリシン、トリシン、ピシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、メチオニン、プロリン、N-(p-アミノベンゾイル)-β-アラニン等のアミノ酸；マレインアミド、マレインアミド酸（マレインモノアミド）、コハク酸モノアミド、5-ヒドロキシバレラミド、N-アセチルエタノールアミン、N,N'-ヘキサメチレンビスアセトアミド、マロンアミド、シクロセリン、4-アセトアミドフェノール、p-アセトアミド安息香酸等のアミド類；マレインイミド、スクシンイミド等のイミド類が挙げられる。

【0029】(ii) 複素環アミン含有基は、含窒素複素環または該複素環を含む化合物から導入される。含窒素複素環は、複素環内に水素結合性のアミノ基を含むかまたは発生する構造であればよい。このような含窒素複素環としては、例えば、ピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミンが挙げられる。含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。

【0030】また、含窒素複素環を含む化合物は、上記のような複素環骨格を有していればよく、特に限定されないが、例えば、ポリマーの主鎖炭素と化学（共有）結合しうる基を有していてもよい。このような基としては、例えば、アミノ基、水酸基、メチレン基、エチレン基、カルボン酸が挙げられる。このような含窒素複素環を含む化合物としては、具体的に、ジピリジル、エチレンジピリジル、トリメチレンジピリジル、ジピリジルアミン、1,2-ジメチルイミダゾール、2-ベンズイミダゾールウレア、ピロール-2-カルボン酸、3-メチルピラゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4(or 2)-ヒドロキシメチルピリジン、2(or 4)-β-ヒドロキシエチル-ピリジン、2(or 4)

- (2-アミノエチル)-ピリジン、2(or 4)-アミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、2-アミノ-6-ヒドロキシピリジン、6-アザチミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、シトラジン酸、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-アミノメチル-1,2,4-トリアゾール、3-メチルアミノ-1,2,4-トリアゾール、3-メチロール-1,2,4-トリアゾール、3-ヒドロキシ-1,2,4-トリアゾール、2-ヒドロキシトリアジン、2-アミノトリアジン、2-ヒドロキシ-5-メチルトリアジン、2-アミノ-5-メチルトリアジン、2-ヒドロキシピリミジン、2-アミノピリミジン、2-アミノピラジン、2-ヒドロキシピラジン、6-アミノプリン、6-ヒドロキシプリンが例示される。

【0031】変性ゴム(1)は、上述のドナーおよび／またはアクセプターとなる置換基を有するよう変性されまたは合成されたゴムを用いることができる。変性を受けるゴムとしては、特に限定はなく一般的なゴムを用いることができる。このようなゴムとして、通常のゴム（液状ゴムを含む）、熱可塑性エラストマー、熱硬化性エラストマーが含まれる。具体的には、通常のゴムとしては、例えば、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エビクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴムが挙げられる。熱可塑性エラストマーとしては、例えば、ポリスチレン系（例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー（SBS）、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー（SIS）、スチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマーの水素添加物（SEBS））、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリ塩化ビニル系の熱可塑性エラストマーが挙げられる。熱硬化性エラストマーとしては、例えば、ウレタン系、シリコーン系の熱硬化性エラストマーが挙げられる。

【0032】変性ゴム(1)は、①の態様では、上記のような(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを、側鎖に、かつ1分子中に有するゴムからなるのが好ましい。上記基(i)および(ii)は、主鎖となるゴムの側鎖にペンダントしてあって、前述したように化学的に安定な結合をしている。この際、(i)および(ii)は、互いに独立の側鎖としてゴム主鎖に結合していてもよく、また互いに異なる基を介して主鎖に結合することにより、(i)と(ii)とで1つの側鎖を形成していてもよい。

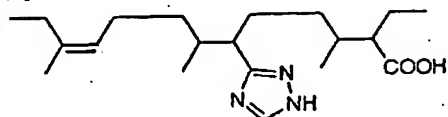
【0033】(i)および(ii)が、ゴム主鎖に独立に結合した変性ゴム(1)の一例として、イソブレンゴムの側鎖に、(i)カルボキシル基と(ii)1,2,4-

9

トリアゾールとが結合した変性ゴム(α)の構造を模式的に以下に示す。

【0034】

【化3】

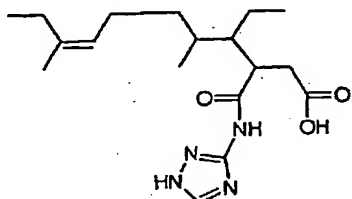


(α)

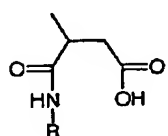
【0035】また、互いに異なる基を介して主鎖に結合することにより、(i)と(ii)とで1つの側鎖を形成している変性ゴム(1)の一例として、ゴム主鎖がイソブレンゴムであり、(i)カルボニル基含有基が無水マレイン酸から導かれる基であり、(ii)複素環アミン含有基が3-アミノ-1,2,4-トリアゾールから導かれる基である変性ゴム(β)の構造を模式的に以下に示す。この変性ゴム(β)は、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールと、無水マレイン酸との反応により、無水マレイン酸が開環して形成されたアミド結合基と、カル

【0036】

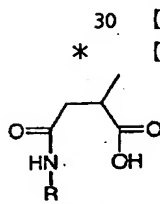
【化4】



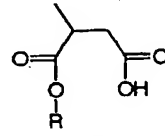
(β)



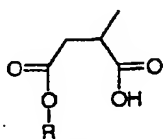
(1)



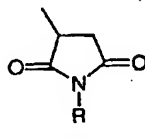
(2)



(3)



(4)



(5)

(Rは複素環アミン)

【0041】上記にRで示される複素環アミンとしては、特に限定されないが、例えば、

【0042】

【化6】

10

\*【0037】本発明においては、上記のうちでも、

(i)カルボニル基含有基としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸等の環状酸無水物から導かれる基が好ましく、無水マレイン酸から導かれる基がより好ましい。

【0038】また、(ii)複素環アミン含有基としては、骨格中に1以上の窒素有する複素環が好ましく、2以上の窒素有する複素環がより好ましく、トリアゾール環から導かれる基が特に好ましい。具体的には、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-ヒドロキシ-1,2,4-トリアゾール、3-アミノメチル-1,2,4-トリアゾール、3-メチルアミノ-1,2,4-トリアゾール、3-メチロール-1,2,4-トリアゾール等から導かれる基が好適に例示される。

【0039】また、上記に変性ゴム(β)として示されるように、主鎖に(i)カルボニル基含有基を介して(ii)複素環アミン含有基が結合して一側鎖を形成した構造のものが好ましい。(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とが一側鎖を形成する構造では、複素環アミン含有基(ii)と前記(i)のカルボニル基とで、アミド(1)、(2)、エステル(3)、(4)、およびイミド(5)の少なくとも1種の結合とが形成され、または、この少なくとも1種の結合とカルボキシル基とが形成されていることが好ましい。特に環状酸無水物と、(ii)複素環アミン含有基との結合により形成される側鎖は、結合(1)、(2)、(3)、(4)とともにカルボキシル基を有している。このような結合(1)、(2)、(3)、(4)を有する側鎖の具体例を以下に示す。

【0040】

【化5】

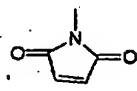
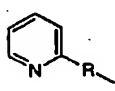
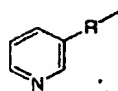
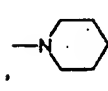
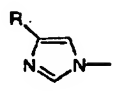
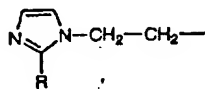
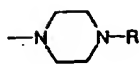
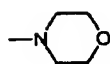
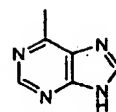
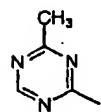
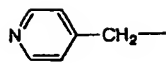
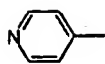
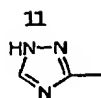
30

\*

(7)

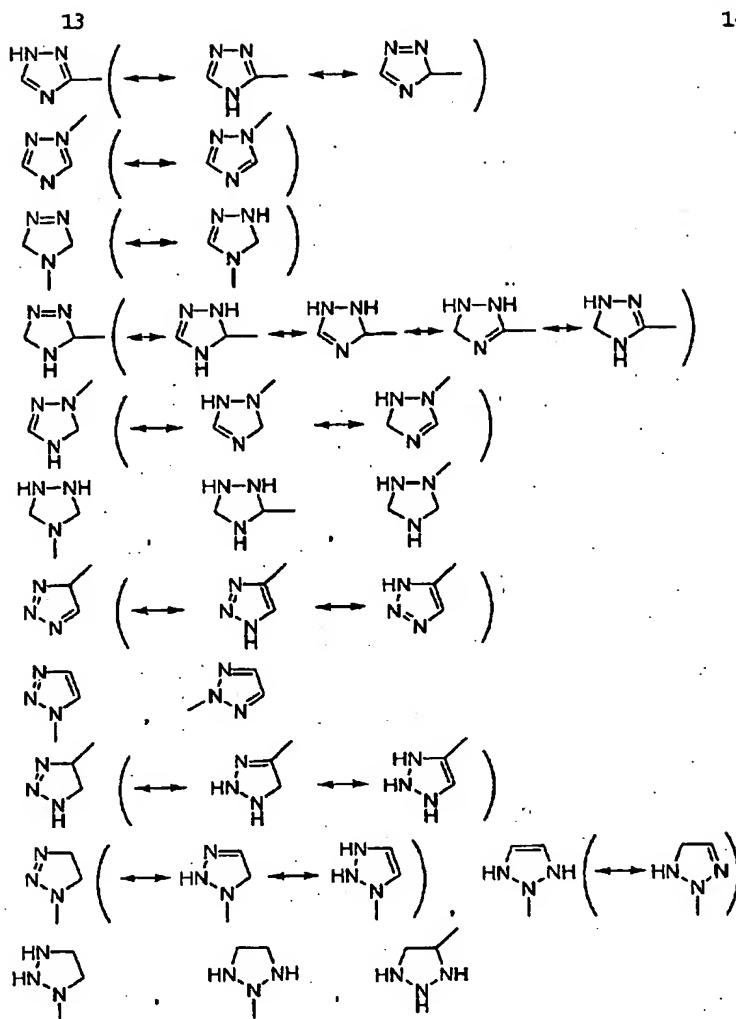
特開2001-96671

12



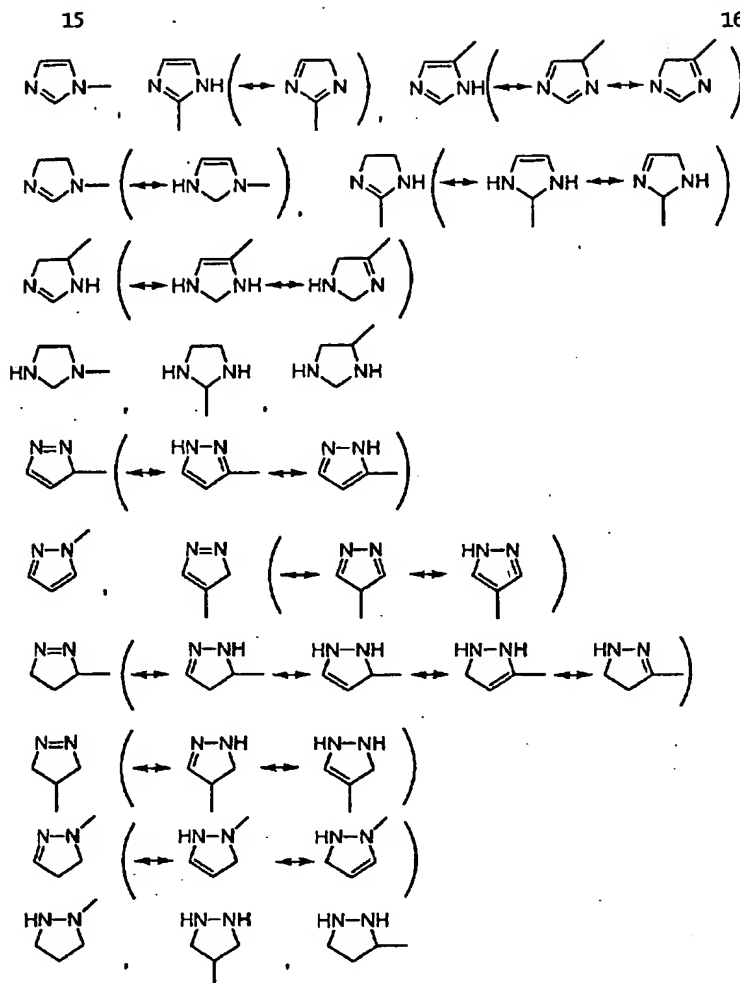
[0043]

[化7]



【0044】

【化8】



が挙げられる。ここでRは炭化水素基である。( )内は互変異性体である。

【0045】また、(i)カルボニル基含有基が環状酸無水物から導かれる基であり、および/または、(ii)複素環アミン含有基がトリアゾール化合物から導かれる基であるときには、これらの基が主鎖に独立に結合したのも好ましい。

【0046】また、変性ゴム(1)が上記②のゴムである場合に、変性ゴム(1)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物が変性ゴム(1)の他に含有する化合物としては、ドナーまたはアクセプターとなる置換基を2個以上有する化合物が全て使用可能である。中でも、ドナーを2個以上もしくはアクセプターを2個以上、または、ドナーとアクセプターの1対を2個以上有する化合物が架橋剤として、特に好ましい。具体的には、ジビリジル、エチレンジビリジル、トリメチレンジビリジル、フェナジン、プリン、プテリジン、ジビリジリアミン、メラミン等の2個以上の窒素原子のみを異性原子として持つ複素環化合物；キノン、アンドラキノン、ナフトキノン、ピベラジン等の2個以上のカルボニル基を有する化合物；

シアヌル酸等のそれぞれ2個以上の窒素原子、カルボニル基を環の構成要素として有する化合物；ナイロン6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-612等のアミド基に含まれる-CO-を有する化合物；イソニコチン酸、ピラジンジカルボン酸、ピコリン酸、3-カルバモイル-ピラジンカルボン酸、ピラジンモノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、キナルジン酸等の窒素原子とカルボキシル基とを環の構成要素として有する化合物；その他、尿素；エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ピナコール等の脂肪族ジオール；マロン酸、スクシン酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸；グリシン、トリシン、ピシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、メチオニン、プロリン等のアミノ酸；5-ヒドロキシバレラミド、N-アセチルエタノールアミン、N,N'-ヘキサメチレンビスアセトアミド、マロンアミド、シクロセリン等の脂肪族アミド；ハイドロキノン、ピフェノール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール等のフェノール類；1,4-ベンゼンジメタノール等の芳香族アルコ



ール；4,4'-メチレンジアニリン、フェニレンジアミン等の芳香族アミン；p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸等の芳香族カルボン酸；N-(p-アミノベンゾイル)-β-アラニン等の芳香族アミノ酸；エチル-m-アミノベンゾエート、メチル-p-ヒドロキシベンゾエート等の芳香族エステル；4-アセトアミドフェノール、p-アセトアミド安息香酸等の芳香族アミド；イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-ベンズイミダゾールウレア等のイミダゾール類；ピロール-2-カルボン酸、N-メチルピロール-2-カルボン酸、ピラゾール、3-メチルピラゾール、ヒスチジン、1,2,4-トリアゾール等の5員環のヘテロ環化合物；1,2-ビス-(4-ビリジル)-エタン、2(or 4)-(β-ヒドロキシエチル)-ビリジン、2(or 4)-(2-アミノエチル)-ビリジン、2(or 4)-アミノビリジン、2,6-ジアミノビリジン、2-アミノ-6-ヒドロキシビリジン、6-アザチミン等の6員環のヘテロ環化合物が例示される。これらの中でも、ジビリジル、メラミンは芳香族三級アミノ基を分子内に有し、また、ナイロン-\*

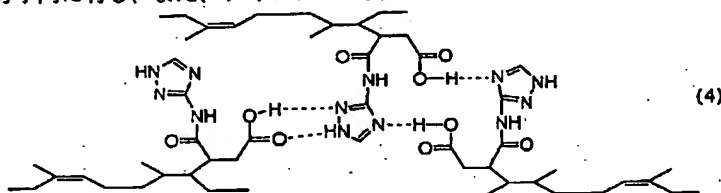
\*6はカルボニル基を分子内に有し、さらにシアヌル酸はビリジル基内にカルボニル基を有する構造を有し、上記②のゴムとの間の水素結合の形成により、耐熱性が優れたものとなるので好ましい。

【0047】上記②の変性ゴムと化合物との組み合わせの具体例として、カルボキシル低変性液状イソブレンゴム、カルボキシル高変性液状イソブレンゴム、カルボキシル末端BR、カルボキシル末端NBR、カルボキシル変性ポリブタン、カルボキシル変性高反応型ポリブテンのそれぞれと、ジビリジル、メラミン、シアヌル酸、ナイロン-6のそれぞれとの組み合わせが挙げられる。

【0048】変性ゴム(1)の水素結合による架橋系を例示する。変性ゴム(1)が、①ドナーとアクセプターとの両方を有するゴムである場合の具体例として、イソブレンゴム主鎖に、Rが1,2,4-トリアゾールである式(1)の複素環アミノ含有基が導入されたものが挙げられ、その架橋状態は下記式(4)で表される。

【0049】

【化9】



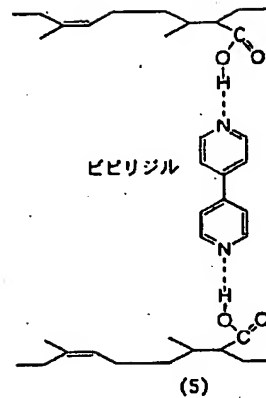
【0050】変性ゴム(1)が、②ドナーとアクセプターとのいずれか一方を有するゴムである場合の具体例として、イソブレンゴム主鎖に、ドナーであるカルボキシル基が導入されたものが挙げられ、その場合に熱可逆架橋ゴム組成物が含有するアクセプターを有する化合物の具体例として、ビビリジル、メラミン、シアヌル酸およ

びナイロンが挙げられ、その架橋状態は下記式(5)(2点型水素結合)、下記式(6)(6点型水素結合)、下記式(7)(6点型水素結合)および下記式(8)(ポリマー型水素結合)で表される。

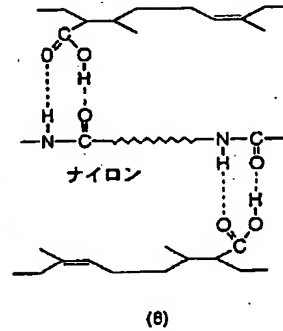
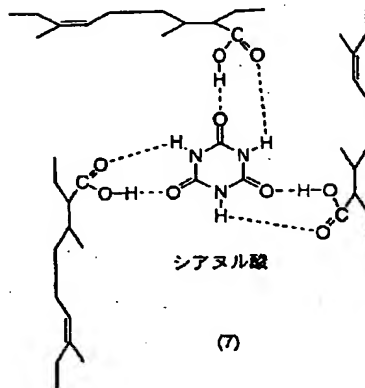
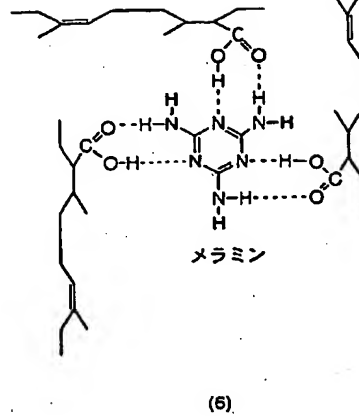
【0051】

【化10】

19



20



【0052】変性ゴム(1)が上記②のゴムである場合には、熱可逆架橋ゴム組成物における化合物の含有量は、前記ゴム中の水素結合を形成しうる反応部位1当量に対して、化合物の有する反応部位が0.1～5当量であるのが好ましく、0.5～1.5当量であるのがより好ましい。5当量を超えると水素結合に関与しない置換基が増え、粘度が大きくなりすぎて好ましくない。0.1当量未満であると水素結合形成の効果が十分でなく好ましくない。

【0053】変性ゴム(1)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物における水素結合による架橋の密度は、使用目的、用途、主鎖の分子量等によっても異なり、一概にはいえないが、架橋時には十分なゴム弾性と優れた機械的強度を示す架橋密度とすることが望ましい。変性ゴム(1)が、イソプレン、ブタジエン等の共役ジエン系ゴムを主鎖とし、側鎖に(i)および(ii)を有する場合には、側鎖基(i)および(ii)をジエンユニットに対して0.1～30モル%程度、好ましくは1～10モル%程度の量で含有することが望ましい。(i)および(ii)は、通常、(i)/(ii)モル比で0.5～2程度であればよい。

【0054】変性ゴム(1)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物は、変性ゴム(1)および変性ゴム(1)が上記②のゴムである場合における上記化合物の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、変性を受けていないポリマーや各種添加剤(例えば、各種安定剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤、充填剤)を含有することができる。変性ゴム(1)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物における変性ゴム(1)の含有量は、全ポリマー量の30～100重量%であるのが好ましく、さらには60～100重量%であるのがより好ましく、90～100重量%であるのが特に好ましい。

【0055】変性ゴム(1)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物は、室温下では水素結合を形成しており、加熱すると水素結合が崩壊する。水素結合の形成および崩壊は、可逆的であり、温度変化を与えることにより、何度でも繰り返し行うことができる。

【0056】次に、変性ゴム(2)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物について説明する。変性ゴム(2)は、有機塩構造を有する変性ゴムであり、好ましくは側鎖に有機塩構造を有する変性ゴムである。本発明において、有機塩構造とは、変性ゴムを構成するゴムの官能基変性物

と化合物の官能基がイオン結合を介して結合したイオン結合部分 (m o i e t y) を有する構造であって、このイオン結合に金属イオンの介在しないものをいう。イオン結合とは、陽イオンと陰イオンの間の静電引力により形成される結合をいう。従って、有機塩構造は、金属イオン以外の陽イオンと陰イオンによって形成される。

【0057】有機塩構造を形成する陽イオンとしては、金属イオン以外のものであれば特に限定されないが、オニウムイオンが好ましい。オニウムイオンは、非共有電子対を有する原子にプロトンまたは陽イオン型試薬が配位結合することにより生じ、例えば、アンモニウム

( $[R, N]^+$  (式中、Rは水素又は炭化水素基を示し、複数のRは同一であっても、異なってもよい。以下同じ。))、ホスホニウム ( $[R, P]^+$ )、アルソニウム ( $[R, As]^+$ )、スチボニウム ( $[R, Sb]^+$ )、オキソニウム ( $[R, O]^+$ )、スルホニウム ( $[R, S]^+$ )、セレノニウム ( $[R, Se]^+$ )、スタノニウム ( $[R, Sn]^+$ )、ヨードニウム ( $[R, I]^+$ ) が挙げられる。

【0058】有機塩構造を形成する陰イオンとしては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン化物イオン、カルボキシレートアニオン、アルコラートアニオン、フェノラートアニオン、チオカルボキシレートアニオン、スルフォネートアニオンが挙げられる。

【0059】本発明において、有機塩構造は特に限定されず、上記の陽イオンと陰イオンから、適宜組み合わせで選択することができるが、上述したように陽イオンが上記オニウムイオンである構造、即ち、オニウム塩構造であるのが好ましく、アンモニウムとカルボキシレートアニオンの組み合わせからなる有機塩構造が特に好ましい。

【0060】変性ゴム(2)は、イオン結合を形成しうる反応部位を有する原料ゴムと、該原料ゴムの反応部位とイオン結合を形成しうる反応部位を有する化合物とが、イオン結合を介して結合してなる。即ち、変性ゴム(2)は、陽イオンまたは陰イオンの一方を生じうる反応部位を有する原料ゴムと、他方を生じうる反応部位を有する化合物とからなる。陽イオンを生じうる反応部位としては、特に限定されないが、例えば、アミノ基、イミノ基等の非共有電子対を有する原子を含む部位が挙げられる。陰イオンを生じうる反応部位としては、特に限定されない。例えば、ハロゲン基(フッ素基、塩素基、臭素基、ヨウ素基、アスタチン基)、カルボキシル基、水酸基、フェノキシ基、チオカルボキシル基、スルフォニル基およびこれらの置換体が挙げられる。

【0061】本発明に用いられるイオン結合を形成しうる反応部位を有する原料ゴムとしては、上記の陽イオンを生じうる反応部位または陰イオンを生じうる反応部位を有するよう変性され、または合成されたゴムを用いることができる。変性を受けるゴムは、変性ゴム(1)の原料に用いられる変性を受けるゴムとして上述したものと同様のものを用いることができる。

【0062】陰イオンを生じうる反応部位を有するよう変性された原料ゴムとしては、カルボキシル低変性液状イソプレンゴム、カルボキシル高変性液状イソプレンゴム、カルボキシル末端ブタジエンゴム、カルボキシル末端ニトリルゴム、カルボキシル変性ポリブタン、カルボキシル変性高反応型ポリブテン、エチレン-アクリル酸コポリマー等を挙げることができる。中でも、カルボキシル高変性液状イソプレンゴムが好ましい。

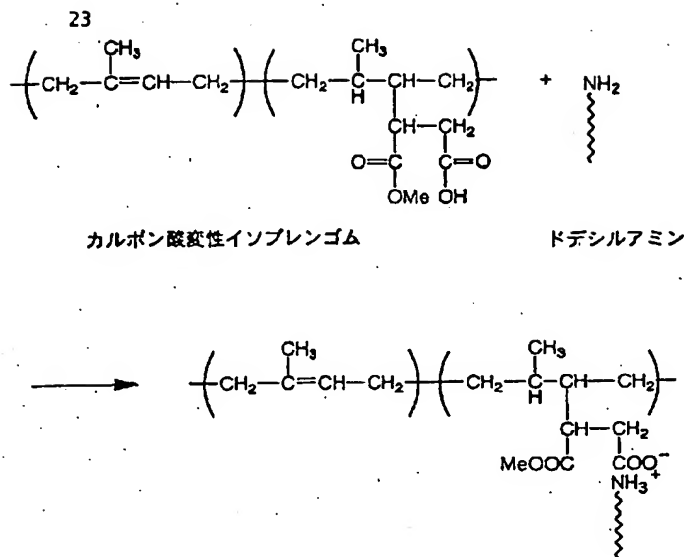
【0063】イオン結合を形成しうる反応部位を有する化合物としては、上述の陽イオンを生じうる反応部位または陰イオンを生じうる反応部位を有する化合物を用いることができる。

【0064】本発明においては、有機塩構造が炭化水素基を有する有機塩構造であるのが好ましい。即ち、イオン結合を形成しうる反応部位を有する化合物が、陽イオンまたは陰イオンを生じうる反応部位に炭化水素基を有するのが好ましい。ここで、炭化水素基は、一般に炭素と水素だけからなる基をいうが、本発明においては、エーテル、カルボニル、エステル等の形態で酸素原子を含んでいるものも含まれる。炭化水素基の中でも、アルキル基、特に直鎖状アルキル基が好ましく、炭素数6個以上のアルキル基がさらに好ましい。原料ゴムとイオン結合して、室温下で、アルキル鎖が規則的に配列して疑似架橋構造を形成しやすく、ゴム状になりやすいためである。陽イオンを生じうる反応部位を有する化合物としては、第一級アミンが好ましく、直鎖状のアルキル基を有するメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン等を好適に使用できる。

【0065】原料ゴムと化合物との組み合わせの好適な具体例として、カルボキシル変性イソプレンゴムとドデシルアミンが挙げられ、これらから得られる変性ゴム(2)の構造の模式的な例を下記式(9)で表される。

【0066】

【化11】



【0067】変性ゴム(2)における原料ゴムと化合物の比率は、原料ゴム中のイオン結合を形成しうる反応部位1当量に対して、化合物中のイオン結合を形成しうる反応部位が0.1～5当量とするのが好ましく、0.5～1.5当量とするのがより好ましい。5当量を超えると、または0.1当量未満であると、イオン結合に関与しない反応部位が増え、架橋効率が悪くなる。

【0068】変性ゴム(2)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物における疑似架橋構造の架橋密度は、使用目的、用途、主鎖の分子量等によっても異なり、一概にはいえないが、架橋時には十分なゴム弾性と優れた機械的強度を示す架橋密度とすることが望ましい。変性ゴム(2)が、イソブレンゴムの場合、オニウム塩構造が、イソブレンユニットに対して0.1～30モル%、0.1好ましくは1～10モル%程度入ったものが良い。

【0069】変性ゴム(2)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物は、変性ゴム(2)の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、変性を受けていないポリマーや各種添加剤(例えば、各種安定剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤、充填剤)を含有することができる。変性ゴム(2)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物における変性ゴム

(2)の含有量は、全ポリマー量の30～100重量%であるのが好ましく、さらには60～100重量%であるのがより好ましく、90～100重量%であるのが特に好ましい。

【0070】変性ゴム(2)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物は、有機塩構造を有し、即ち、原料ゴムと化合物がイオン結合を介して結合しており、室温下では化合物の分子間に疑似架橋構造が形成され、加熱することによ

り疑似架橋構造が崩壊する。疑似架橋構造の形成および崩壊は、可逆的であり、温度変化を与えることにより、何度でも繰り返し行うことができる。

【0071】更に、変性ゴム(3)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物について説明する。変性ゴム(3)は、共役ジエン構造とジェノフィル構造からディールス-アルダー反応によって形成される架橋構造を有するゴムである。前記変性ゴム(3)は、共役ジエン構造およびジェノフィル構造の一方を有する原料ゴムと他方を2つ以上有する化合物とがディールス-アルダー反応によって架橋してなる。即ち、前記変性ゴム(3)の例として、側鎖に共役ジエン構造を有するゴム(A)が、2つ以上のジェノフィル構造を有する化合物(B)により架橋されてなるゴム(C)、および、側鎖にジェノフィル構造を有するゴム(A')が、2つ以上の共役ジエン構造を有する化合物(B')により架橋されてなるゴム(C')が挙げられる。

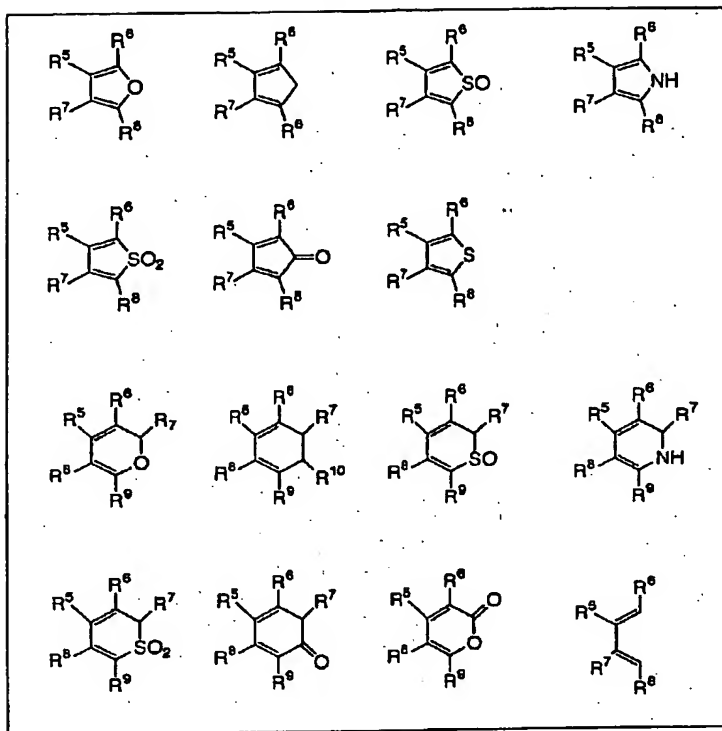
【0072】変性ゴム(3)に用いられる原料ゴムは、側鎖に共役ジエン構造を有するゴム(A)または側鎖にジェノフィル構造を有するゴム(A')である。即ち、ゴム(A)は、ゴムの側鎖に共役ジエンを有し、ゴム(A')は、ゴムの側鎖にジェノフィル構造を有する。

【0073】共役ジエンは、特に限定されず、鎖状共役ジエンおよび環状共役ジエンを用いることができるが、熱等に対する安定性が優れるため、環状共役ジエンが好ましい。本発明に用いられる共役ジエンを第1表に列記する。

【0074】

【表1】

## 第1表



【0075】（第1表中、 $R^5 \sim R^{10}$ は、H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$ 、 $C_4H_9$ 、 $C_6H_5$ 、F、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる基を表し、それぞれ同じであっても異なってもよい。）

中でも、ヘテロ原子を有するもの、特にフラン骨格を有するものを好適に使用することができる。

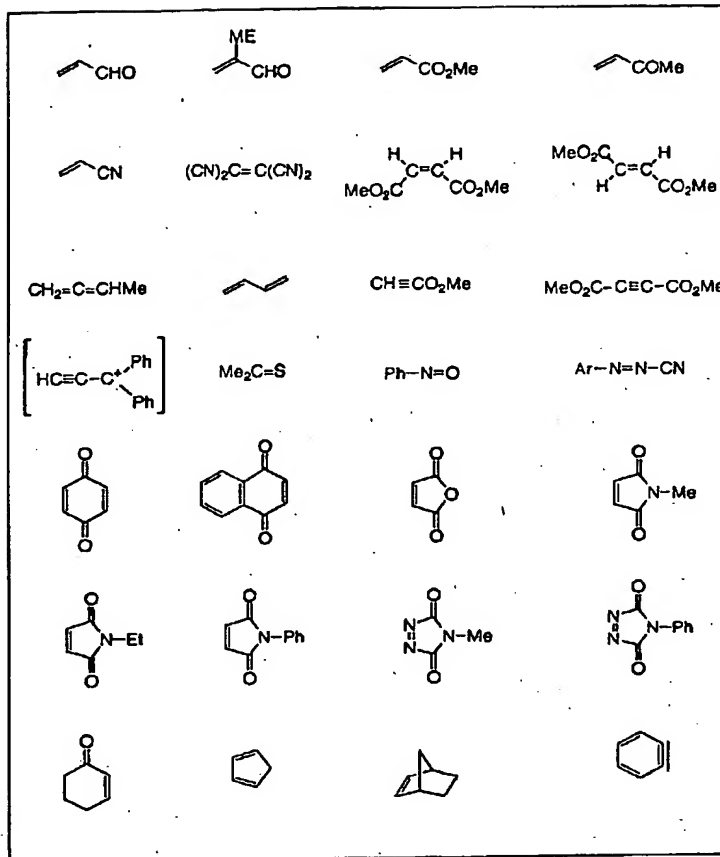
【0076】ジエノフィルは、ディールス-アルダー反

応で、ジエンと付加的に反応して環式化合物を与える不飽和化合物である。本発明に用いられるジエノフィルは、特に限定されない。本発明に用いられるジエノフィルを第2表に列記する。

【0077】

30 【表2】

第2表



【0078】前記共役ジエンまたはジエノフィルの結合しているゴムは、特に限定されず、主鎖にオレフィン構造を有するものまたは有しないもののいずれも用いることができる。主鎖にオレフィン構造を有するゴムは、例えば、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、液状ポリイソブレン、液状ポリブタジエン、液状スチレン-ブタジエンゴム、液状ポリクロロブレンが挙げられる。主鎖にオレフィン構造を有しないゴムは、例えば、1, 2-ポリブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エビクロヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、液状1, 2-ポリブタジエン、液状シリコンゴム、液状フッ素ゴムを用いることができる。中でも、主鎖にオレフィン構造を有するものが好ましい。

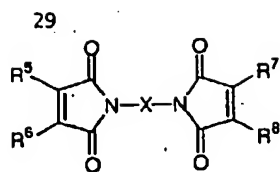
【0079】化合物(B)が有するジエノフィルは、前

述した化合物(A')に用いられるジエノフィルを用いることができ、化合物(B')が有する共役ジエンは、前述した化合物(A)に用いられる共役ジエンを用いることができる。

【0080】本発明に用いられる化合物(B)は、2つ以上のジエノフィル構造を有するので、第2表に列記されたジエノフィルのうち、2つ以上が結合している化合物であれば特に限定されず、ポリマーであってもよい。化合物(B)の有する2つ以上のジエノフィル構造は、同一であっても、異なってもよい。具体的には、例えば、ビスマレイミド等のビスジエノフィル、トリマレイミド等のトリジエノフィルが挙げられる。ビスマレイミドは、下記式(10)に表されるものを好適に用いることができる。中でも、4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタンが特に好適に用いられる。

【0081】

【化12】



(10)

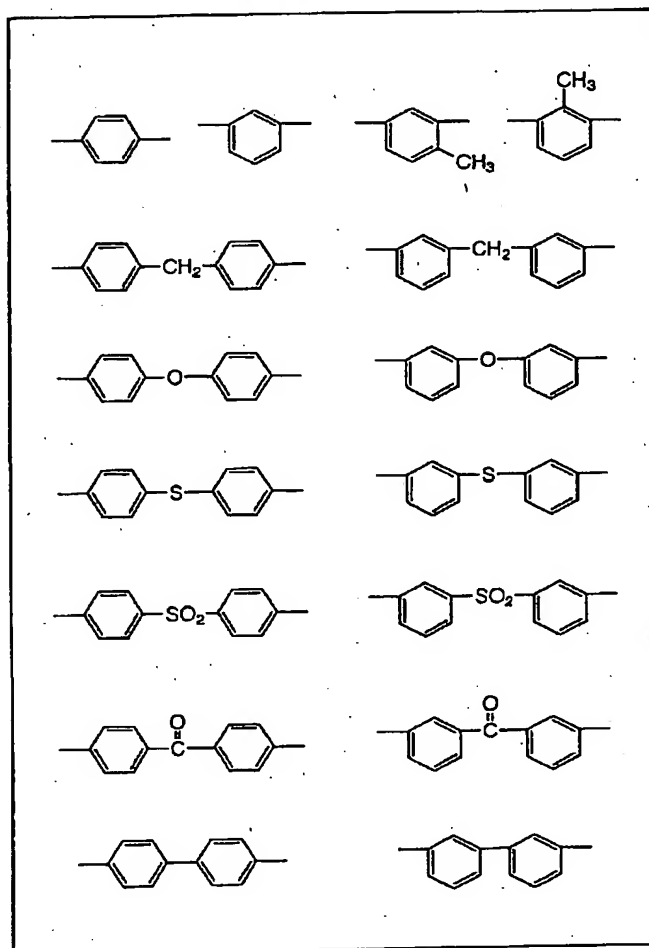
【0082】（式中、 $R^1 \sim R^8$  は、H、 $CH_3$ 、C,  
H、 $C$ 、H、F、Cl、Brおよび1からなる群よ  
り選ばれる基を表し、それぞれ同じであっても異なって  
いてもよい。また、Xは、第3表に列記する群から選ば\*

\*れる基を表し、第3表中、pおよびqは1以上の整数を  
表す。）

【0083】

【表3】

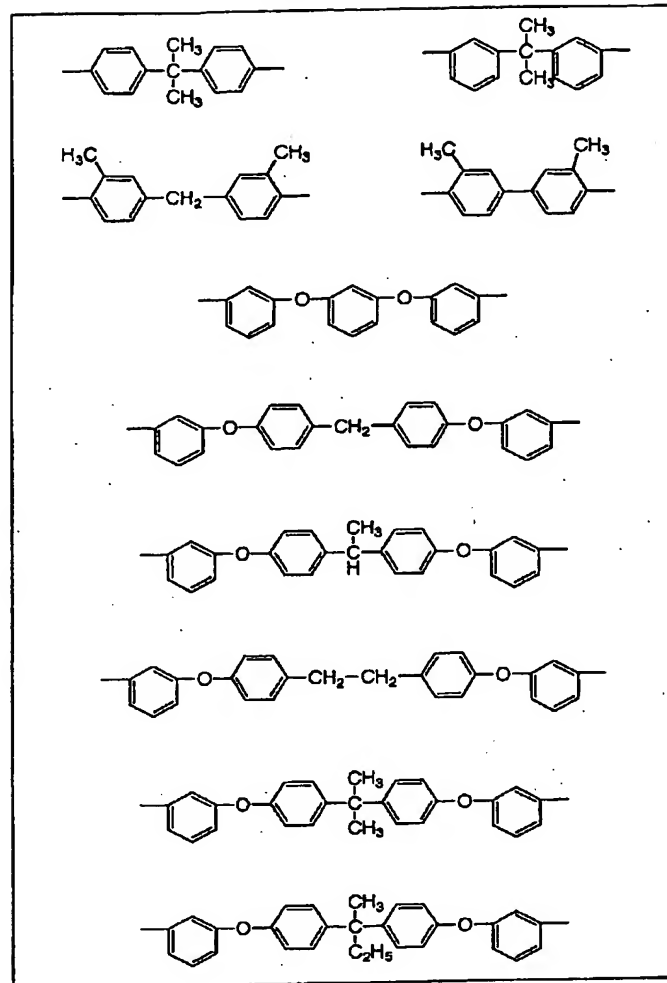
第3表（その1）



【0084】

【表4】

第3表 (その2)

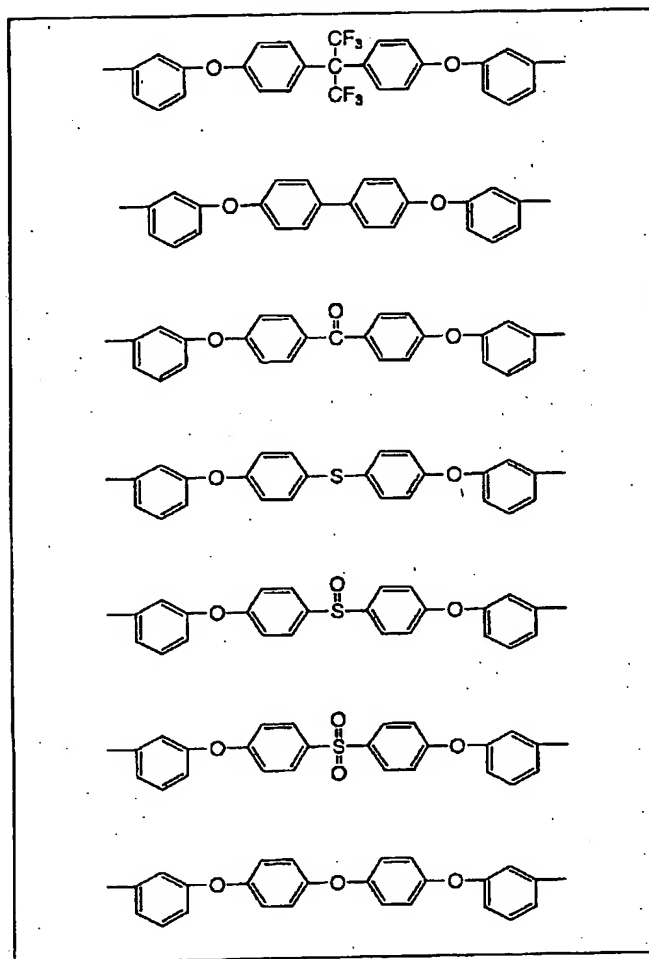


【0085】

【表5】



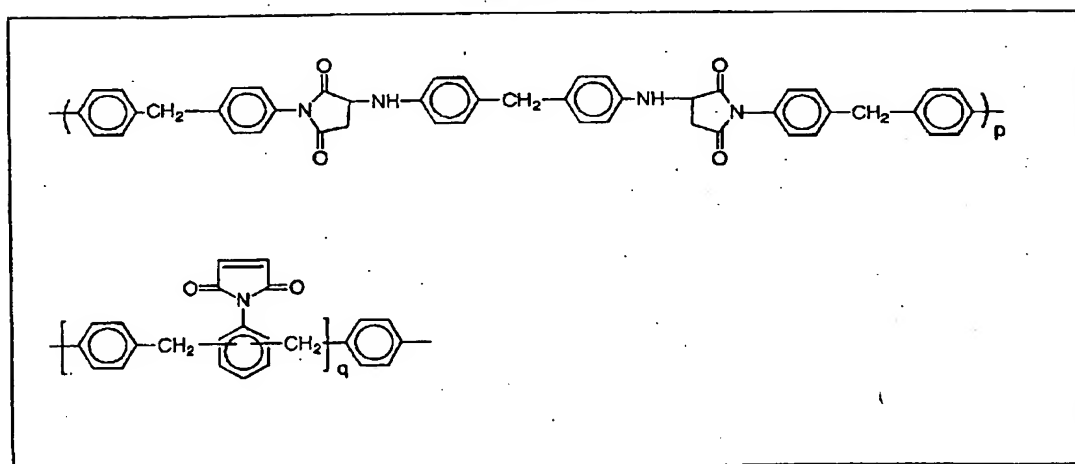
第3表 (その3)



【0086】

\* \* 【表6】

第3表 (その4)



【0087】本発明に用いられる化合物(B')は、2つ以上の共役ジエン構造を有するので、第1表に列記された共役ジエンのうち、2つ以上が結合している化合物であれば特に限定されない。化合物(B')の有する2つ以上の共役ジエン構造は、同一であっても、異なってもよい。

【0088】ゴム(C)中の(A)と化合物(B)の比率または(C')中の(A')と化合物(B')の比率は、(A)が側鎖に有する共役ジエン構造1当量または(A')が側鎖に有するジエノフィル構造1当量に対して、化合物(B)の有する共役ジエン構造または化合物(B')の有する共役ジエン構造が0.01~1.5当量とするのが好ましく、0.1~1.0当量とするのがより好ましい。

【0089】変性ゴム(3)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物におけるディールス-アルダー反応によって形成される架橋構造の架橋密度は、使用目的、用途、主鎖の分子量等によっても異なり、一概にはいえないが、架橋時には十分なゴム弾性と優れた機械的強度を示す架橋密度とすることが望ましい。変性ゴム(3)がイソプレンゴムの場合、ディールス-アルダー架橋部位がイソプレンユニットに対して0.1~20モル%が良く、1~10モル%が好ましい。

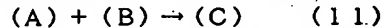
【0090】変性ゴム(3)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物は、変性ゴム(3)の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、変性を受けていないポリマーや各種添加剤(例えば、各種安定剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤、充填剤)を含有することができる。変性ゴム(3)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物における変性ゴム(3)の含有量は、全ポリマー量の30~100重量%であるのが好ましく、さらには60~100重量%であるのがより好ましく、90~100重量%であるのが特に好ましい。

【0091】また、変性ゴム(3)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物は、前記ゴム(C)および共役ジエン構造を有する化合物(D)を含有することもでき、前記ゴム(C')およびジエノフィル構造を有する化合物(D')を含有することもできる。

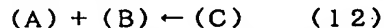
【0092】共役ジエン構造を有する化合物(D)は、特に限定されず、鎖状共役ジエンおよび環状共役ジエンを用いることができる。化合物(D)には、第1表に列

記した共役ジエンが好適に用いられる(第1表中、R'<sup>1</sup>~R'<sup>10</sup>は、H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、H<sub>3</sub>、F、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれる基を表し、それぞれ同じであっても異なってもよい)。これらは、ゴム(C)を構成するゴム(A)の側鎖に結合しているジエンと同じであっても、異なってもよい。中でも、フラン、チオフェン、シクロヘキサジエン等が好適に用いられる。ゴム(C)と化合物(D)の含有量は、特に限定されない。ジエノフィル構造を有する化合物(D')は、第2表に列記したジエノフィルが好適に用いられる。これらは、ゴム(C')を構成するゴム(A')の側鎖に結合しているジエノフィルと同じであっても、異なってもよい。

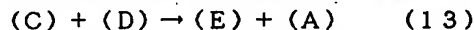
【0093】ゴム(C)の生成のため加熱下に混練する際に起こる架橋反応は、下記式(11)である。



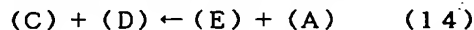
上記式(11)に例示されるディールス-アルダー反応は、可逆反応であり、架橋体であるゴム(C)は、加熱により逆(レトロ)ディールス-アルダー反応を起こして、ゴム(A)と化合物(B)に解離(脱架橋)する(式(12))。



【0094】また、上述したゴム(C)および共役ジエン構造を有する化合物(D)を含有するゴム組成物を加熱下に混練すると、脱架橋反応が起こり、化合物(B)と化合物(D)との反応物(E)およびゴム(A)を含有する組成物を生じる(式(13))。



逆に、反応物(E)およびゴム(A)を含有する組成物を加熱下に混練すると、架橋反応が起こり、ゴム(C)および共役ジエン構造を有する化合物(D)を含有するゴム組成物を生じる(式(14))。



上記式(13)および(14)の反応は、必要に応じてトルエン等の溶媒の存在下で行うことができる。

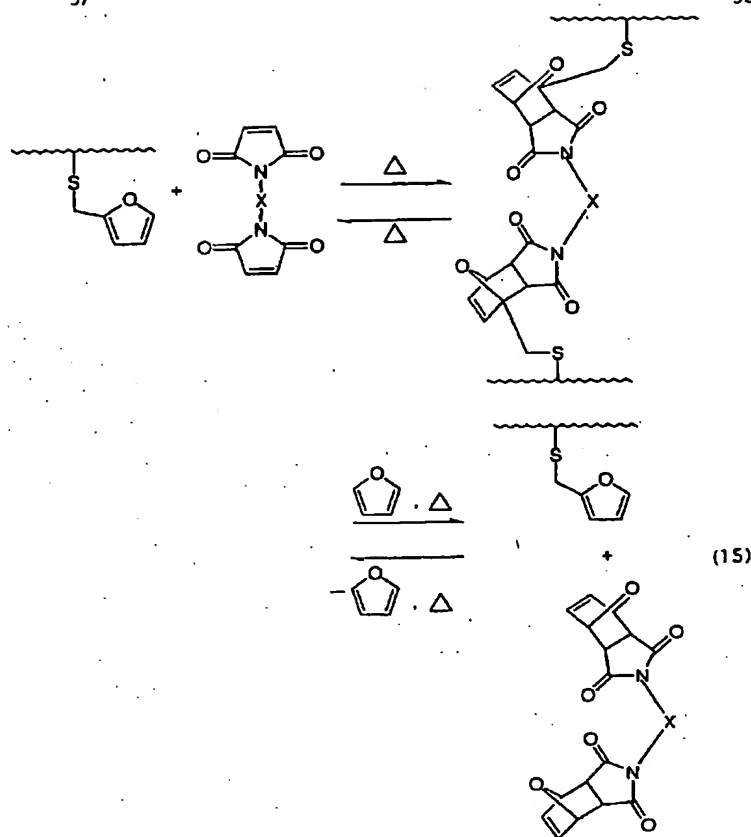
【0095】上記式(11)および(12)ならびに上記式(13)および(14)を具体的に例示したものを下記式(15)に表す。

【0096】

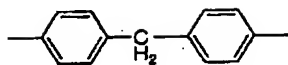
【化13】

37

38



(式中、Xは、下記式  
【化14】)



で表される基である。)

【0097】上記式(11)～(15)で表された反応は、共役ジエン構造とジエノフィル構造からディールス-アルダー反応によって形成される架橋構造を有するゴムとしてゴム(C)を用いたものであるが、ゴム(C)についても同様の反応が起こる。

【0098】また、上記式(13)および(14)の反応は、上記式(11)および(12)の反応に比べて反応速度が速いので、ゴム(C)の使用時に化合物(D)を用いることにより、架橋構造の形成と崩壊を速く起こさせることができる。ゴム(C)についても同様である。

【0099】変性ゴム(3)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物は、加熱により架橋構造の形成および崩壊を行うことができる。ディールス-アルダー反応によって形成される架橋構造の形成および崩壊は、可逆的であり、温度変化を与えることにより、何度でも繰り返し行うことができる。

【0100】また、変性ゴム(3)を含有する熱可逆架

橋ゴム組成物は、共役ジエン構造を有する化合物またはジエノフィル構造を有する化合物を含有することにより、温度変化による架橋・脱架橋の速度を速くすることができるので、各用途において作業性等を改善することもできる。

【0101】更に、変性ゴム(4)～(9)を含有する熱可逆架橋ゴム組成物について説明する。初めに、変性ゴム(4)～(9)について説明する。変性ゴム(4)～(9)は、特定の熱可逆反応を架橋反応に利用した変性ゴムである。ここで、特定の熱可逆反応とは、変性ゴム(4)においては、酸無水物基と水酸基とのエステル形成反応であり、変性ゴム(5)においては、カルボキシル基とビニルエーテル基とのヘミアセタールエステル形成反応であり、変性ゴム(6)においては、ハロゲン化アルキル基と第三級アミンとのアイオネン形成反応であり、変性ゴム(7)においては、フェノール性水酸基とイソシアネート基とのウレタン形成反応であり、変性ゴム(8)においては、アズラクトン基とフェノール性水酸基との反応であり、変性ゴム(9)においては、2つのニトロソ基によるニトロソ二量体形成反応である。これらの反応は、いずれもある反応部位と別の反応部位との間の結合反応であり、加熱により結合を解離し、冷却により再び結合を形成するという点で共通する。以下、変性ゴム(4)～(9)について、これらの熱可逆

30

40

50

反応を反応部位Aと反応部位Bとの熱可逆反応に一般化して、説明する。

【0102】変性ゴム(4)～(9)は、反応部位AとBとの反応を架橋反応に利用したものであり、常温では架橋が形成されており、これを一定温度以上に加熱すると架橋が解離し、その後冷却すると再び架橋を形成する。変性ゴム(4)～(9)は、次のいずれかの態様をとる。

①反応部位AとBとの両方またはいずれか一方を有するゴムであって、反応部位AとBとが反応して分子間で結合しており、常温において架橋が形成されているゴム(変性ゴム(9)では、反応部位AとBとが同一であるので、ニトロソ基を有するゴムであって、ニトロソ基同士が反応して分子間で結合しており、常温において架橋が形成されているゴム)。

②反応部位AとBとのいずれか一方を有するゴム分子と、他方を有する化合物とを有するゴムであって、反応部位AとBとが反応してゴム分子と化合物との間で結合しており、常温において架橋が形成されているゴム(変性ゴム(9)では、反応部位AとBとが同一であるので、ニトロソ基を有するゴム分子と、ニトロソ基を有する化合物とを有するゴムであって、ニトロソ基同士が反応してゴム分子と化合物との間で結合しており、常温において架橋が形成されているゴム)。

【0103】なお、変性ゴム(4)～(9)は、常温では架橋構造をとるため、①の態様においては、各ゴム分子が分子間で結合した状態で存在し、②の態様においては、ゴム分子と化合物が結合した状態で存在するが、一定の温度以上では架橋構造が解離するため、①の態様においては、各ゴム分子が分離した状態で存在し、②の態様においては、ゴム分子と化合物が分離した状態で存在する。

【0104】①の態様においては、ゴム1分子中に反応部位AとBとの両方を有していてもよく、1分子中に反応部位Aのみ有するゴムと1分子中に反応部位Bのみ有するゴムとが混合されていてもよい。中でも、ゴム1分子中に反応部位AとBとの両方を有しているのが好ましい。また、ゴム1分子中に反応部位AとBとの両方を有するゴムと、1分子中に反応部位Aのみ有するゴムおよび1分子中に反応部位Bのみ有するゴムの少なくとも一方が混合されていてもよい。

【0105】②の態様においては、ゴム分子が有する反応部位は、反応部位Aであっても反応部位Bであってもよい。ゴム分子が反応部位Aを有する場合には、化合物が反応部位Bを有し、ゴム分子が反応部位Bを有する場合には、化合物が反応部位Aを有する。

【0106】変性ゴム(4)においては、反応部位AとBは、酸無水物基と水酸基である。酸無水物基は、脂肪族、芳香族系のカルボン酸の酸無水物基をさし、環状酸無水物基および非環状酸無水物基のいずれも用いることが

できるが、特に環状酸無水物基が好適に用いられる。環状酸無水物基は、例えば、無水マレイン酸基、無水フタル酸基、無水コハク酸基、無水グルタル酸基が挙げられ、非環状酸無水物基は、例えば、無水酢酸基、無水プロピオン酸基、無水安息香酸基が挙げられる。中でも、無水マレイン酸が付加した無水コハク酸基が好ましい。変性ゴム(5)においては、反応部位AとBは、カルボキシル基とビニルエーテル基である。変性ゴム(6)においては、反応部位AとBは、ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基である。ハロゲン化アルキル基は、例えば、アルキルブロミド、アルキルクロリド、フェニルブロミド、フェニルクロリド、ベンジルブロミド、ベンジルクロリドが挙げられる。中でも、ベンジルブロミドが好ましい。第三級アミノ基は、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基が挙げられる。中でも、ジメチルアミノ基が好ましい。ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基との組み合わせは、特に限定されないが、ベンジルブロミドとジメチルアミノ基との組み合わせが好ましい。変性ゴム(7)においては、反応部位AとBは、フェノール性水酸基とイソシアネート基である。変性ゴム(8)においては、反応部位AとBは、アズラクトン基とフェノール性水酸基である。変性ゴム(9)においては、反応部位AとBは、同一であり、ニトロソ基である。

【0107】①の態様の変性ゴムは、原料となるゴムを反応部位AとBとがすでに反応している状態で変性することにより、または、反応部位AとBとがすでに反応している状態で直接重合することにより、直接得られる場合もあるし、原料となるゴムを反応部位AとBとの両方を有するよう変性することにより得られたゴムや、反応部位AとBとの両方を有するよう重合されたゴムに、加熱、冷却等の作用を加えて得られる場合もある。②の態様の変性ゴムにおいて、化合物と架橋を形成するゴムは、反応部位AとBとのいずれか一方を有するよう原料となるゴムを変性することにより、または、反応部位AとBとのいずれか一方を有するようなゴムを重合することにより得られる。また、反応部位AとBとが反応した状態で重合あるいは変性することにより得られる。

【0108】これらの場合において、変性を受けるゴムは、変性ゴム(1)の原料に用いられる変性を受けるゴムとして上述したものと同様のものを用いることができる。

【0109】①の態様の反応部位AとBとの両方を有するゴムの製造方法は、特に限定されず、反応部位AとBとを反応した状態で同時に、または別々にゴムに導入する方法により製造される。以下、反応部位Aをゴムに導入する方法および反応部位Bをゴムに導入する方法について、具体的に説明する。なお、②の態様の反応部位AとBとのいずれか一方を有するゴムの製造方法は、特に限定されず、下記の反応部位Aをゴムに導入する方法お

よび反応部位Bをゴムに導入する方法、または反応部位AとBとが反応した状態でゴムに導入する方法のいずれかを用いて製造される。

【0110】変性ゴム(4)に用いられる酸無水物基をゴムに導入する方法および水酸基をゴムに導入する方法について説明する。酸無水物基をゴムに導入する方法は、例えば、無水マレイン酸等のオレフィン含有酸無水物モノマーを共重合する方法や、変性を受けるゴムに酸無水物骨格含有化合物を反応させる方法、具体的には、ジエン系ゴムに無水マレイン酸をエン反応させる方法が挙げられる。水酸基をゴムに導入する方法は、例えば、酢酸ビニル等のモノマーを共重合した後、加水分解を行う方法や、変性を受けるゴムに水酸基含有化合物を反応させる方法、具体的には、ジエン系ゴムにメルカプトエタノール等の水酸基含有メルカプト化合物を反応させる方法が挙げられる。反応部位AとBとを反応した状態でゴムに導入する方法としては、例えば、酸無水物骨格と水酸基が反応したハーフエステル骨格を有する化合物を高分子反応により導入する方法または共重合する方法が挙げられる。

【0111】変性ゴム(5)に用いられるカルボキシル基をゴムに導入する方法およびビニルエーテル基をゴムに導入する方法について説明する。カルボキシル基をゴムに導入する方法は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるゴムにカルボキシル基含有化合物を反応させる方法、具体的には、ジエン系ゴムにチオグリコール酸等のカルボン酸含有メルカプト化合物を反応させる方法が挙げられる。ビニルエーテル基をゴムに導入する方法は、例えば、ジビニルエーテル等のビニルエーテル基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるゴムにビニルエーテル基含有化合物を反応させる方法、具体的には、ジエン系ゴムにメルカプトエチルビニルエーテル等のビニルエーテル含有メルカプト化合物を反応させる方法が挙げられる。反応部位AとBとを反応した状態でゴムに導入する方法としては、例えば、カルボキシル基とビニルエーテル基が反応したヘミアセタールエステル骨格を有する化合物を高分子反応により導入する方法または共重合する方法が挙げられる。

【0112】変性ゴム(6)に用いられるハロゲン化アルキル基をゴムに導入する方法および第三級アミノ基をゴムに導入する方法について説明する。ハロゲン化アルキル基をゴムに導入する方法は、例えば、プロモメチルスチレン、クロロメチルスチレン等のハロゲン化アルキル基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるゴムにメルカプトプロモトルエン、メルカプトクロロトルエン等のハロゲン化アルキル基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。第三級アミノ基をゴムに導入する方法は、例えば、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン等の第三級アミノ基含有モノマーを共重合す

る方法や、変性を受けるゴムにジメチルアミノチオフェノール、ジエチルアミノチオフェノール等の第三級アミノ基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。反応部位AとBとを反応した状態でゴムに導入する方法としては、例えば、ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基が反応したアイオネン骨格を有する化合物を高分子反応により導入する方法または共重合する方法が挙げられる。

【0113】変性ゴム(7)に用いられるフェノール性水酸基をゴムに導入する方法およびイソシアネート基をゴムに導入する方法について説明する。フェノール性水酸基をゴムに導入する方法は、例えば、ヒドロキシスチレン等のフェノール性水酸基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるゴムにメルカプトフェノール等のフェノール性水酸基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。イソシアネート基をゴムに導入する方法は、例えば、イソシアネートスチレン、イソシアネートアクリレート等のイソシアネート基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるゴムにフェノールキャップドイソシアネートチオフェノール等の保護されたイソシアネート基を含有する化合物を反応させた後、保護基を除去する方法が挙げられる。反応部位AとBとを反応した状態でゴムに導入する方法としては、例えば、イソシアネート基とフェノール性水酸基が反応したウレタン骨格を有する化合物を高分子反応により導入する方法または共重合する方法が挙げられる。

【0114】変性ゴム(8)に用いられるアズラクトン基をゴムに導入する方法およびフェノール性水酸基をゴムに導入する方法について説明する。アズラクトン基をゴムに導入する方法は、例えば、アズラクトンスチレン、アズラクトンアクリレート等のアズラクトン基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるゴムにアズラクトンチオフェノール等のアズラクトン基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。フェノール性水酸基をゴムに導入する方法は、本発明の第四の態様のゴムに用いられる方法と同様の方法が挙げられる。反応部位AとBとを反応した状態でゴムに導入する方法としては、例えば、アズラクトン基とフェノール性水酸基が反応した骨格を有する化合物を高分子反応により導入する方法または共重合する方法が挙げられる。

【0115】変性ゴム(9)に用いられるニトロソ基をゴムに導入する方法について説明する。ニトロソ基をゴムに導入する方法は、例えば、ニトロソスチレン、ニトロソアクリレート等のニトロソ基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるゴムにニトロソチオフェノール、塩化ニトロシル等のニトロソ基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。ニトロソ基が反応した状態でゴムに導入する方法としては、例えば、ニトロソ基が二重化した骨格を有する化合物を高分子反応により導入する方法または共重合する方法が挙げられる。

【0116】②の態様に用いられる化合物は、反応部位

AまたはBを分子内に2個以上有するものであるのが好ましいが、反応部位AまたはBを分子内に1個有するものが混合されていてもよい。

【0117】②の態様に用いられる化合物は、変性ゴム(4)においては、酸無水物基を有する化合物または水酸基を有する化合物である。酸無水物基を有する化合物としては、例えば、ビス無水フタル酸化合物、ビス無水コハク酸化合物、ビス無水グルタル酸化合物、ビス無水マレイン酸化合物が挙げられる。水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類；1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット等のアルコール化合物が挙げられる。中でも、1, 6-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールが好ましい。

【0118】②の態様に用いられる化合物は、変性ゴム(5)においては、カルボキシル基を有する化合物またはビニルエーテル基を有する化合物である。カルボキシル基を有する化合物としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸が挙げられる。ビニルエーテル基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、2, 2-ビス[p-(2-ビニロキシエトキシ)フェニル]プロパンが挙げられる。中でも、エチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテルが好ましい。

【0119】②の態様に用いられる化合物は、変性ゴム(6)においては、ハロゲン化アルキル基を有する化合物または第三級アミノ基を有する化合物である。ハロゲン化アルキル基を有する化合物としては、例えば、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジブロモキシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロロキシレン、ビスブロモメチルビフェニル、ビスクロロメチルビフェニル、ビスブロモジフェニルメタン、ビスクロロジフェニルメタン、ビスブロモメチルベンゾフェノン、ビスクロロメチルベンゾフェノン、ビスブロモジフェニルプロパン、ビスクロロジフェニルプロパンが挙げられる。第三級アミノ基を有する化合物は、例えば、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキサレンジアミン、ビスジメチルアミノベンゼンが挙げられる。中でも、テトラメチルヘキサレンジアミンが好ましい。

【0120】②の態様に用いられる化合物は、変性ゴム(7)においては、フェノール性水酸基を有する化合物またはイソシアネート基を有する化合物である。フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシビフェニル、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂が挙げられる。イソシアネート基を有する化合物としては、例え

ば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等のアリール脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。

【0121】②の態様に用いられる化合物は、変性ゴム(8)においては、アズラクトン基を有する化合物またはフェノール性水酸基を有する化合物である。アズラクトン基を有する化合物としては、例えば、ビスアズラクトンブタン、ビスアズラクトンベンゼン、ビスアズラクトンヘキサンが挙げられる。フェノール性水酸基を有する化合物としては、上述した本発明の第四の態様において用いられるものと同様のものが挙げられる。

【0122】②の態様に用いられる化合物は、変性ゴム(9)においては、ニトロソ基を有する化合物である。ニトロソ基を有する化合物としては、例えば、ジニトロソプロパン、ジニトロソヘキサン、ジニトロソベンゼン、ジニトロソトルエンが挙げられる。

【0123】②の態様における反応部位AとBとのいずれか一方を有するゴムと他方を有する化合物との組み合わせは、特に限定されないが、変性ゴム(4)においては、ゴムが無水マレイン酸基含有ジエン系ゴムであり、化合物が1, 6-ヘキサジオール等の脂肪族ジオールである組み合わせが好ましい。

【0124】変性ゴム(5)においては、ゴムがカルボキシル基含有ジエン系ゴムであり、化合物がブタンジオールジビニルエーテル等のアルキルジオールのジビニルエーテルである組み合わせが好ましい。

【0125】変性ゴム(6)においては、ゴムがハロゲン化アルキル含有ジエン系ゴムであり、化合物がテトラメチルヘキサレンジアミン等のアルキルジアミンである組み合わせが好ましい。

【0126】変性ゴム(7)においては、ゴムがフェノール性水酸基含有ジエン系ゴムであり、化合物がジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートである組み合わせが好ましい。

【0127】変性ゴム(8)においては、ゴムがフェノール性水酸基含有ジエン系ゴムであり、化合物がビスアズラクトンブタン等のアルキルビスアズラクトンである組み合わせが好ましい。

【0128】変性ゴム(9)においては、ゴムがニトロソ基含有ジエン系ゴム単独であるのが好ましい。

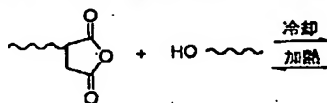
【0129】①の態様において、ゴム中の架橋部位の量、即ち、ゴム分子中の反応部位AとBとの反応により生じた結合部分の量は、ゴムのモノマーユニットに対して0.1mol%以上であるのが好ましい。上記範囲

で、変性ゴム(4)～(9)の強度等が優れたものとなる。

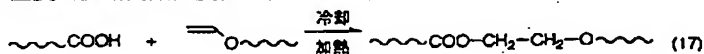
【0130】②の態様において、ゴム中の架橋部位の量、即ち、ゴム分子中の反応部位AとBとのいずれか一方と、化合物中の他方との反応により生じた結合部分の量は、ゴムのモノマーユニットに対して0.1mol%以上であるのが好ましい。上記範囲で、変性ゴム(4)～(9)の強度等が優れたものとなる。

【0131】②の態様において、反応部位AとBとのいずれか一方を有するゴムと他方を有する化合物との比率は、ゴム分子中の反応部位1当量に対し、化合物中の反応部位が0.1～5当量とするのが好ましく、0.5～1.5当量とするのがより好ましい。上記範囲で、架橋に関与する反応部位が多くなり、架橋効率が高くなる。

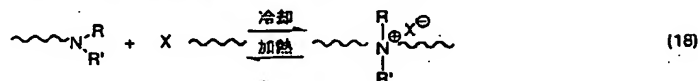
【0132】変性ゴム(4)～(9)の製造方法は、特に限定されないが、例えば、溶液混合法、ドライ混合法を用いることができる。溶液混合法は、可溶溶媒中で架橋反応を行わせた後、溶媒留去して製造する方法である。ドライ混合法は、溶媒を使わずにニーダー等で混合、架橋反応を行わせる方法である。変性ゴム(4)～(9)の製造には、溶液混合法、ドライ混合法のいずれの方法を用いることもでき、全ての場合において、反応\*



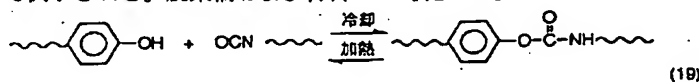
【0137】変性ゴム(5)においては、カルボキシル基とビニルエーテル基とがヘミアセタールエステルを形成して架橋となっている。この架橋の崩壊(脱架橋)と再生(再架橋)は、下記式(17)で例示される。脱架橋および再架橋が起こる温度(流動開始温度)は、架橋\*



【0139】変性ゴム(6)においては、ハロゲン化アルキル基と第三級アミンとがアイオネンを形成して架橋となっている。この架橋の崩壊(脱架橋)と再生(再架橋)は、下記式(18)で例示される。脱架橋および再\*



【0141】変性ゴム(7)においては、フェノール性水酸基とイソシアネート基とがウレタンを形成して架橋となっている。この架橋の崩壊(脱架橋)と再生(再架橋)は、下記式(19)で例示される。脱架橋および再\*



【0143】変性ゴム(8)においては、アズラクトン基とフェノール性水酸基とが結合を形成して架橋とな

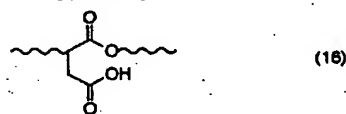
\* 温度は50℃以上である。

【0133】変性ゴム(4)～(9)において、変性ゴムが①の態様である場合には、その製造には、反応部位AとBとの両方を有するゴムの1種または2種以上を用いることができる。また、変性ゴム(4)～(9)において、変性ゴムが②の態様である場合には、その製造には、反応部位AとBとのいずれか一方を有するゴムの1種または2種以上を用いることができ、他方を有する化合物の1種または2種以上を用いることができる。

【0134】変性ゴム(4)～(9)は、反応部位AとBとが反応してゴム分子間またはゴム分子と化合物との間で結合しており、常温において架橋が形成されている。変性ゴム(4)～(9)は、一定温度以上に加熱すると、上記結合が解離して架橋が崩壊する。

【0135】変性ゴム(4)においては、酸無水物基と水酸基とがエステルを形成して架橋となっている。この架橋の崩壊(脱架橋)と再生(再架橋)は、下記式(16)で例示される。脱架橋および再架橋が起こる温度(流動開始温度)は、架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。

【0136】  
【化15】



\* 密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。

【0138】  
【化16】

★ 架橋が起こる温度(流動開始温度)は、架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。

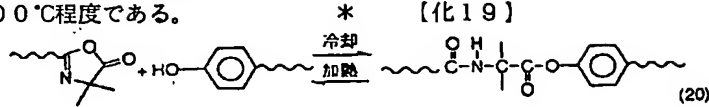
【0140】  
【化17】

☆ 架橋が起こる温度(流動開始温度)は、架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。

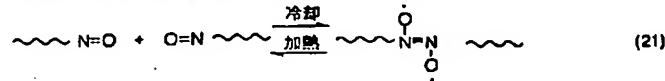
【0142】  
【化18】

この架橋の崩壊(脱架橋)と再生(再架橋)は、下記式(20)で例示される。脱架橋および再架橋

が起る温度（流動開始温度）は、架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。



【0145】変性ゴム（9）においては、2つのニトロソ基がニトロソ二量体を形成して架橋となっている。この架橋の崩壊（脱架橋）と再生（再架橋）は、下記式（21）で例示される。脱架橋および再架橋が起こる温※



【0147】変性ゴム（4）～（9）は、常温においては架橋が形成されているためゴム弾性を示し、一定温度（加工温度、通常50℃以上）以上に加熱すると架橋が崩壊して、流動性を示し、耐熱老化性に優れ、長時間安定的に連続溶融成形することができ、成形後冷却過程において急速に架橋構造を形成する。再び加工温度以上に加熱すると架橋が完全に解離し、再び冷却すると架橋を形成する。変性ゴム（4）～（9）は、この架橋構造の解離と形成の繰り返しを3回以上行うことができる。従って、変性ゴム（4）～（9）は、ゴム弾性に優れ、加熱成形およびリサイクルが容易である。

【0148】次に、変性ゴム（4）～（9）を含有する熱可逆架橋ゴム組成物について説明する。変性ゴム（4）～（9）を含有する熱可逆架橋ゴム組成物は、上述した変性ゴム（4）～（9）を少なくとも1つ含有する。含有する変性ゴムは、1種であってもよく、2種以上であってもよい。変性ゴム（4）～（9）を含有する熱可逆架橋ゴム組成物は、各種安定剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤、充填剤等の添加剤を含有することができる。これらの添加剤は、変性ゴム（4）～（9）の製造中に添加することもでき、製造後に添加することもできる。

【0149】また、変性ゴム（4）～（9）を含有する熱可逆架橋ゴム組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、更に、変性ゴム（4）～（9）以外のゴムを1種または2種以上含有することができる。これにより、変性ゴム（4）～（9）を含有する熱可逆架橋ゴム組成物の強度特性等を調節することができる他、原料費の低廉等を図ることができる。変性ゴム（4）～（9）以外のゴムは、未加硫のゴムであってもよく、加硫後のゴムであってもよい。例えば、上述した変性ゴム（4）～（9）の原料となるゴムが挙げられる。中でも、変性ゴム（4）～（9）以外のゴムが加硫後のものである場合には、熱可塑性エラストマーが好ましい。特に、変性ゴム（4）～（9）を含有する熱可逆架橋ゴム組成物のゴム弾性、加工容易性、リサイクル性等を考慮すると、エラストマーと熱可塑性樹脂をその樹脂の軟化点以上の温度で混練しながら行う架橋、いわゆる動的架橋により得

られ、少なくとも一部が連続相となり樹脂相に少なくとも一部が不連続相となる加硫ゴム相が微細に分散した状態となっている熱可塑性エラストマー組成物が好ましい。

【0150】変性ゴム（4）～（9）を含有する熱可逆架橋ゴム組成物における変性ゴム（4）～（9）の含有量は、組成物全体の10重量%以上であるのが好ましく、50重量%以上であるのがより好ましい。上記範囲で、変性ゴム（4）～（9）を含有する熱可逆架橋ゴム組成物のゴム弾性、加工容易性、リサイクル性が十分となる。

【0151】本発明に用いられる加硫ゴム組成物は、ゴムおよび加硫剤を含有する。後述するように、本発明のゴム積層体は熱可逆架橋ゴム組成物と加硫ゴム組成物を高温加圧（熱プレス）により接着して得るが、熱プレスの時点では、加硫ゴムは、既に加硫してあるものであっても、未加硫のものであってもよい。

【0152】加硫ゴム組成物に用いられるゴムは、変性ゴム（1）の原料に用いられる変性を受けるゴムとして上述したものと同様のものをを用いることができる。

【0153】加硫剤は、一般的なゴム加硫剤を用いることができる。例えば、硫黄系加硫剤、有機過酸化物系加硫剤、フェノール樹脂系加硫剤、その他の加硫剤が挙げられる。中でも、硫黄系加硫剤が好ましい。具体的には、硫黄系加硫剤としては粉末硫黄、沈降性硫黄、高分散性硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が挙げられ、例えば、ゴム100重量部に対して、0.5～4重量部程度を用いればよい。また、有機過酸化物系加硫剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ-ブチルヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ｔ-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ(パーオキシルベンゾエート)等が挙げられ、例えば、ゴム100重量部に対して、1～15重量部程度を用いればよい。更に、フェノール樹脂系加硫剤としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロブレン等のハロゲンドナーとアルキル



フェノール樹脂とを含有する混合架橋系等が挙げられ、例えば、ゴム100重量部に対して、1~20重量部程度を用いればよい。その他、亜鉛華（ゴム100重量部に対して、5重量部程度）、酸化マグネシウム（同じく4重量部程度）、リサーチ（同じく10~20重量部程度）、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノ、ポリ-p-ジニトロソベンゼン（同じく2~10重量部程度）、メチレンジアニリン（同じく0.2~10重量部程度）等が挙げられる。

【0154】加硫ゴム組成物は、ゴムおよび加硫剤の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、その他の添加剤、例えば、加硫促進剤、補強剤、老化防止剤、加工助剤、各種安定剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤、充填剤等を含有することができる。

【0155】本発明のゴム積層体は、上記熱可逆架橋ゴム組成物と、上記加硫ゴム組成物とを熱プレスにより接着して得られる。熱プレスの条件は、特に限定されない。温度は、140~190℃であるのが好ましく、150~180℃であるのがより好ましい。圧力は、0.1~30MPaであるのが好ましく、1~10MPaであるのがより好ましい。

【0156】加硫ゴム組成物として、既に加硫してあるものを用いる場合には、熱可逆架橋ゴム組成物と加硫ゴム組成物とを積層して熱プレスすると、熱可逆架橋ゴム組成物が一部溶解して投錯効果により加硫ゴム組成物と融着し、同時に熱可逆架橋ゴム層と加硫ゴム層の界面付近に残存していた加硫剤のマイグレーションにより熱可逆架橋ゴムと加硫ゴムとの間で架橋が生じる。これにより、熱可逆架橋ゴム層と加硫ゴム層とが、非常に強固に接着する。また、加硫ゴム組成物として、未加硫のものを用いる場合には、熱可逆架橋ゴム組成物と未加硫ゴム組成物とを積層して熱プレスすると、未加硫ゴム組成物が含有する加硫剤により架橋し、同時に熱可逆架橋ゴム層と未加硫ゴム層の界面付近の加硫剤のマイグレーションにより熱可逆架橋ゴムと加硫ゴムとの間で架橋が生じる。これにより、熱可逆架橋ゴム層と未加硫ゴム層とが、非常に強固に接着する。

【0157】本発明のゴム積層体の構造は、特に限定されず、熱可逆架橋ゴム層と加硫ゴム層の2層構造を含む構造であればよい。例えば、加硫ゴム層の上下を熱可逆架橋ゴム層で挟んだ3層構造とすることもできる。本発明のゴム積層体の形状および大きさは、特に限定されず、用途等に応じて自由に決めることができる。例えば、熱可逆架橋ゴム層の厚さが0.1~100mm、さらには0.1~10、0.1~4mmである板状体とすることができる。

【0158】本発明のゴム積層体の用途は、特に限定されず、各種のゴム構造体とすることができる。

【0159】本発明のゴム積層体は、熱可逆架橋ゴムの

架橋が崩壊する温度より低い温度においては、熱可逆架橋ゴム層は優れた耐熱性を示し、かつ、熱可逆架橋ゴム層と加硫ゴム層との間の接着が強固であり、ゴム積層体の強度はゴム単体の強度に匹敵する。一方、熱可逆架橋ゴムの架橋が崩壊する温度以上の温度においては、熱可逆架橋ゴムの架橋が崩壊し、熱可逆架橋ゴム層が軟化するので、熱可逆架橋ゴム層を加硫ゴム層から容易にはく離させることができる。従って、本発明のゴム積層体は、通常のゴム単体と同様の強度特性および耐熱性を示し、一定温度に加熱すると、熱可逆架橋ゴム層と加硫ゴム層とを容易にはく離させることができるので、リサイクル可能な製品とすることができる。例えば、使用により加硫ゴム層が摩耗したり破損したりした場合においては、加熱により熱可逆架橋ゴム層からはく離させ、新たな加硫ゴム層を熱可逆架橋ゴム層に加圧接着させることができる。この場合、加圧接着する前に、熱可逆架橋ゴム層に新たな熱可逆架橋ゴム組成物を補充することもできる。また、使用により熱可逆架橋ゴム層が摩耗したり破損したりした場合には、加熱により加硫ゴム層からはく離させ、新たな熱可逆架橋ゴム層を加硫ゴム層に加圧接着させたり、加熱により熱可逆架橋ゴム層を軟化させ、補修したりすることができる。

【0160】本発明のゴム積層体において、熱可逆架橋ゴム層と加硫ゴム層とをはく離させる温度は、熱可逆架橋ゴム組成物の架橋が崩壊する温度以上であればよいが、加硫ゴム組成物が劣化する温度より低いことが好ましい。加硫ゴム組成物が劣化する温度以上の温度であっても、加熱処理時間が短時間であれば、加硫ゴム組成物の劣化が実質的に起こらないうちに、熱可逆架橋ゴム組成物を溶解することができる。

【0161】従来、加硫ゴム層をホットメルト系接着剤層と加熱積層する手法が提案されている（例えば、特開平10-183082号公報）。しかし、一般に熱可塑性樹脂のみが多く配合されたホットメルト系接着剤は耐熱性が低く、また、界面での接着性が悪く、繰り返し疲労に弱い等の問題があった。これに対して、本発明のゴム積層体は、上述の通り、耐熱性および接着性に優れ、それらの問題はない。

【0162】本発明のゴム構造体は、上記ゴム積層体を少なくとも一部に有するゴム構造体である。本発明のゴム構造体は、上記ゴム積層体を少なくとも一部に有していればよい。即ち、本発明のゴム構造体は、上記ゴム積層体のみからなってもよく、上記ゴム積層体と他のゴム、樹脂、金属その他の材料からなる部材とが複合化したものであってもよい。本発明のゴム構造体の構造は、特に限定されない。例えば、摩耗、破損等する部材を加硫ゴム層とし、その部材と接するように熱可逆架橋ゴム層が存在する構造や、摩耗、破損等する部材自体を熱可逆架橋ゴム層とする構造を少なくとも一部に有するものとすることができる。特に、摩耗、破損等する部材

を加硫ゴム層とし、その部材と接するように0.1~100mm、さらには0.1~10、0.1~4mm程度の厚さの熱可逆架橋ゴム層が存在する構造を少なくとも一部に有する構造は、好ましい一態様である。

【0163】本発明のゴム構造体は、自動車、航空機、医療等の広範な分野において、ゴムが少なくとも一部に用いられているあらゆるゴム製品にすることができる。例えば、自動車用タイヤ等のタイヤ；コンベヤベルト、Vベルト等のベルト；高圧ホース、自動車ホース等のホース；遮水シート、免震ゴム支承、ゴム継手、シールパッキン、ラバーフェンス等の土木・建築用資材；ゴム製ブイ、防舷材等の海洋関連品；防音マット、空気バネ、制振ゴム等の防振ゴム；各種ローラー；駐車場ゴムシート等の各種シートが挙げられる。特に、タイヤは、リサイクル性を強く要求されており、好ましい一態様である。

#### 【0164】

【実施例】以下に実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

#### 1. 加硫ゴム組成物の調製

以下に示される原料をそれぞれ第4表に示される重量比で用いて、第4表に示される各種加硫ゴム組成物を得た。

#### ①ゴム

i) IR: Nipol IR-2200、日本ゼオン社製

ii) SBR: Nipol 1502、日本ゼオン社製、スチレン含有量23%

#### ②配合剤

カーボンブラック：ショウブラックN339 HAF-HS、昭和キャボット社製

\* 亜鉛華：銀嶺亜鉛華R、東邦亜鉛社製

ステアリン酸：ヒーズステアリン酸、日本油脂社製

アロマオイル：デゾレックス3号、昭和シェル石油社製  
老化防止剤（N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-P-フェニレンジアミド）：サントフレックス6C、日本モンサント社製

硫黄：油処理硫黄、軽井沢精練所社製

加硫促進剤（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）：サンセラーCM-PO、三新化学工業社製

#### 【0165】2. 熱可逆架橋ゴム組成物等の調製

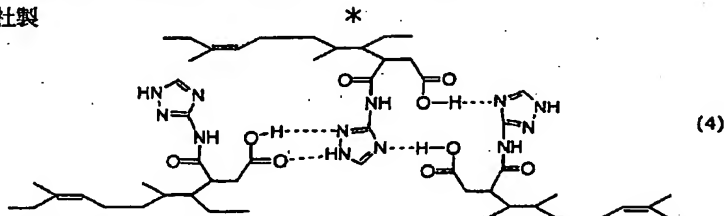
##### (1) 各種熱可逆架橋ゴムの調製

(a) 水素結合を形成しうる反応部位を有するイソブレンゴム（水素結合化IR）の調製

イソブレンゴム（Nipol IR-2200）をキシレンに溶解し、無水マレイン酸およびイルガノックス1520を加え、140℃にて20時間攪拌した。反応溶液をアセニトリルに沈殿させ、減圧乾燥させることにより無水マレイン酸を導入した変性イソブレンゴムを得た。イソブレンユニットに対する無水マレイン酸の割合は、5.8mol%であった。得られた無水マレイン酸変性イソブレンゴム293g（無水マレイン酸骨格換算で0.23mol）に、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール19.36g（0.23mol）を加え、120℃で0.5時間加圧ニーダーで加熱攪拌した。この反応物は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定により、無水マレイン酸変性イソブレンゴムの無水マレイン酸と3-アミノ-1,2,4-トリアゾールとが結合しているもの（下記式（4））であることが確認された。

#### 【0166】

##### 【化21】



【0167】(b) 水素結合を形成しうる反応部位を有するスチレン-ブタジエンゴム（水素結合化SBR）の調製

スチレン-ブタジエンゴム（Nipol 1502）をキシレンに溶解し、無水マレイン酸およびイルガノックス1520を加え、140℃にて20時間攪拌した。反応溶液をアセニトリルに沈殿させ、減圧乾燥することにより無水マレイン酸を導入した変性スチレン-ブタジエンゴムを得た。モノマーユニットに対する無水マレイン酸の割合は、5.1mol%であった。得られた無水マレイン酸変性スチレン-ブタジエンゴム305g（無水マレイン酸骨格換算で0.2275mol）に、3-

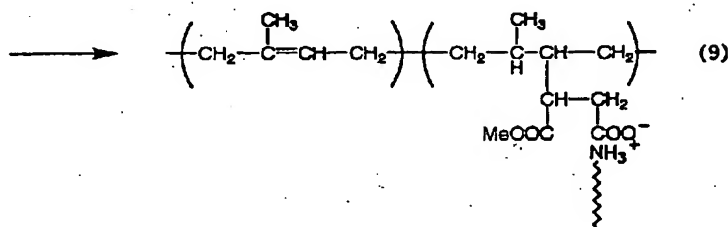
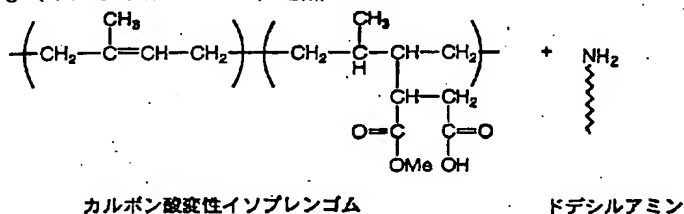
アミノ-1,2,4-トリアゾール21.04g（0.2275mol）を加え、120℃で0.5時間加圧ニーダーで攪拌した。この反応物は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定により、無水マレイン酸変性スチレン-ブタジエンゴムの無水マレイン酸と3-アミノ-1,2,4-トリアゾールとが結合しているものであることが確認された。

【0168】(c) 有機塩構造を有するイソブレンゴム（オニウム塩化IR）の調製

イソブレンゴム（Nipol IR-2200）をキシレンに溶解し、無水マレイン酸およびイルガノックス1520を加え、140℃にて20時間攪拌した。反応溶

53

液をアセトニトリルに沈殿させ、減圧乾燥することにより無水マレイン酸を導入した変性イソブレンゴムを得た。イソブレンユニットに対する無水マレイン酸の割合は、5.8mol%であった。得られた無水マレイン酸変性イソブレンゴム350g（無水マレイン酸骨格換算で0.2747mol）のトルエン溶液（1L）に、メタノール9.67g（0.3022mol）を加え、80℃で15時間加熱攪拌した。その溶液をメタノールで再沈して、減圧乾燥した。その後その生成物にn-ドデシルアミン56.02g（0.3022mol）を加



【0170】(d) ディールス・アルダー化IRの調整  
イソブレンゴム（Nipol IR-2200）260g（イソブレンユニット3.8mol）をキシレン2.54Lに溶解し、無水マレイン酸375g（3.8mol）及び、イルガノックス1520 162g（0.38mol）を加え、140℃にて20時間攪拌した。反応溶液をアセトニトリルに沈殿させ、減圧乾燥することにより無水マレイン酸を導入した変性イソブレンゴムを得た。イソブレンユニットに対する無水マレイン酸の割合は5.8mol%であった。得られた無水マレイン酸変性イソブレンゴム300g（無水マレイン酸骨格換算で0.24mol）にフルフリルアルコール35.3g（0.36mol、1.5当量）を加え、120℃で1時間、加圧ニーダーで加熱攪拌した。この反応物は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定により、無水マレイン酸変性イソブレンゴムの無水マレイン酸とフルフリルアルコールが結合しているものであることを確認した。更に、ジフェニルビスマレイミド43.0g（0.12mol）を加え、140℃で1時間、加圧ニーダーで加熱攪拌し、目標のディールス・アルダー型イソブレンゴムを得た。

【0171】(e) 酸無水物基と水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム（エステル形成ゴム）の調製

\*え、120℃加圧ニーダーで攪拌した。この反応物は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよびIRスペクトルの測定により、無水マレイン酸変性イソブレンゴムの無水マレイン酸部分のカルボキシル基にメタノールが付加してハーフエステル化し、n-ドデシルアミンのアミノ基がイオン化してアンモニウム塩が生成し、両イオンがイオン結合したもの（下記式（9））であることが確認された。  
【0169】  
【化22】

\*10

30

40

50

スチレン-ブタジエンゴム（Nipol 1502）300g（ブタジエンユニット4.3mol）をキシレン2.54Lに溶解し、無水マレイン酸105g（1.1mol）およびイルガノックス1520 180g（0.43mol）を加え、140℃で20時間かくはんし、反応させた。反応溶液をアセトニトリルに沈殿させ、減圧乾燥することにより、無水マレイン酸基を導入したスチレン-ブタジエンゴム（無水マレイン酸基含有SBR）を得た。得られた無水マレイン酸基含有SBRにおける導入された無水マレイン酸基の割合は、ブタジエンユニットに対し、3.0mol%であった。得られた無水マレイン酸基含有SBR（変性率3mol%）100gに、1,6-ヘキサジオール4.3gを加えて、ニーダーにより120℃、6.0rpm、20分間の条件で、かくはん混合して、酸無水物基と水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム（エステル形成ゴム）を得た。

【0172】(f) カルボキシル基とビニルエーテル基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム（ヘミアセタールエステル形成ゴム）の調製  
イソブレンゴム（Nipol IR-2200）260g（イソブレンユニット3.8mol）をキシレン2.54Lに溶解し、無水マレイン酸186g（1.9mol）

1) およびイルガノックス1520 162g (0.38mol)を加え、140℃で20時間かくはんし、反応させた。反応溶液をアセトニトリルに沈殿させ、減圧乾燥することにより無水マレイン酸基を導入したイソブレンゴム(無水マレイン酸基含有IR)を得た。得られた無水マレイン酸基含有IRにおける導入された無水マレイン酸基の割合は、イソブレンユニットに対し、3.0mol%であった。得られた無水マレイン酸基含有IRをビリジン触媒中、メタノールと反応させ、カルボキシル基を導入したイソブレンゴム(カルボキシル基含有IR)を得た。得られたカルボキシル基含有IR 13.4.3g (69.1mmol)に1,4-ブタンジオールジビニルエーテル4.91g (69.1mmol)およびイルガノックス1520 2.77g (全体の2重量%)を加えて、ニーダーにより180℃、60rpm、10分間の条件で、かくはん混合して、カルボキシル基とビニルエーテル基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム(ヘミアセタールエステル形成ゴム)を得た。

【0173】(g) ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム(アイオネン形成ゴム)の調製

ハロゲン化アルキル含有ブチルゴム(Exxpro 89-1、エクソン化学社製、臭素含有量1.2wt%) 459g (68.94mmol)にテトラメチルヘキサジアミン5.94gを加え、ニーダーにより、120℃、60rpm、20分間の条件で、かくはん混合して、ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム(アイオネン形成ゴム)を得た。

【0174】(h) イソシアネート基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム(ウレタン形成ゴム)の調製

イソブレンゴム(Nipol IR-2200) 200gをキシレン2Lに溶解し、4-メルカプトフェノール126g (1.0mol)を加え、140℃で20時間かくはんし、反応させた。反応溶液をメタノールに沈殿させ、減圧乾燥することによりフェノール性水酸基を導入したイソブレンゴム(フェノール性水酸基含有IR)を得た。得られたフェノール性水酸基含有IRにおける導入されたフェノール性水酸基の割合は、イソブレンユニットに対し、3.0mol%であった。得られたフェノール性水酸基含有IR 100gにジフェニルメタンジイソシアネート5.43gを加え、ニーダーにより120℃、60rpm、20分間の条件で、かくはん混合して、イソシアネート基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム(ウレタン形成ゴム)を得た。

【0175】(i) アズラクトン基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム(アズラクトン・フェノール付加ゴム)の調製

(h)に示したのと同様の方法により、フェノール性水酸基含有IRを得た。得られたフェノール性水酸基含有IR 100gにビスアズラクトンブタン6.08gを加え、ニーダーにより120℃、60rpm、20分間の条件で、かくはん混合して、アズラクトン基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した変性ゴム(アズラクトン・フェノール付加ゴム)を得た。

【0176】(j) ニトロソ基の二量化反応を架橋反応に利用した変性ゴム(ニトロソ二量体形成ゴム)の調製  
イソブレンゴム(Nipol IR-2200) 200gをクロロホルム2Lに溶解し、塩化ニトロシル6.5g (1.0mmol)を加え、0℃で20時間かくはんし、反応させた。反応溶液をメタノールに沈殿させ、減圧乾燥することによりニトロソ基の二量化反応を架橋反応に利用した変性ゴム(ニトロソ二量体形成ゴム)を得た。得られたニトロソ二量体形成ゴムにおける導入されたニトロソ基の割合は、イソブレンユニットに対し、4.0mol%であった。

【0177】(2) 各種熱可逆架橋ゴムを用いた熱可逆架橋ゴム組成物等の調製

以下に示される原料をそれぞれ第4表に示される重量比で用いて、第4表に示される各実施例の熱可逆架橋ゴム組成物および各比較例のゴム組成物を得た。

#### ①ゴム

- i) 上記で得られた水素結合化IR
- ii) 上記で得られた水素結合化SBR
- iii) 上記で得られたオニウム塩化IR
- iv) 上記で得られたディールスーアルダー化IR
- v) 上記で得られたエステル形成ゴム
- vi) 上記で得られたヘミアセタールエステル形成ゴム
- vii) 上記で得られたアイオネン形成ゴム
- viii) 上記で得られたウレタン形成ゴム
- ix) 上記で得られたアズラクトン・フェノール付加ゴム
- x) 上記で得られたニトロソ二量体形成ゴム
- xi) IR (イソブレンゴム): Nipol IR-2200
- xii) SBR (スチレン-ブタジエンゴム): Nipol 1502
- xiii) SEBS (スチレン-ブチレン-スチレンブロックポリマーの水素添加物): クレイトンG1652、シェル社製、直鎖構造、スチレン/ゴム比29/71wt%
- xiv) ハロゲン化アルキル含有ブチルゴム: Exxpro 89-1

#### 【0178】②配合剤

カーボンブラック: ショウブラックN339 HAF-HS

亜鉛華: 銀嶺亜鉛華R

ステアリン酸: ビーズステアリン酸

50 老化防止剤 (N-(1,3-ジメチルブチル)-N-

フェニル-P-フェニレンジアミド) : サントフレックス6C

硫黄 : 油処理硫黄

加硫促進剤 (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド) : サンセラ-CM-PO

【0179】3. ゴム積層体の調製

各加硫ゴム組成物のシート2枚に、各実施例の熱可逆架橋ゴム組成物または各比較例のゴム組成物のシート1枚を挟むかたちで積層して3層構造とした後、圧力1MPa、160℃で20分間熱プレスを行い、大きさ15cm×15cm、厚さ5mm (A層(加硫ゴム層) : 厚さ2mm、B層(実施例は熱可逆架橋ゴム層、比較例はゴム層) : 厚さ1mm、C層(加硫ゴム層) : 厚さ2mm)の各ゴム積層体を得た(図1)。なお、加硫ゴム組成物のシートは、未加硫のものおよび、1MPaにて160℃で20分間、熱プレスで加硫したものを用いた。

【0180】4. ゴム積層体の評価

(1) 接着性およびリサイクル性

JIS K6256の規定に準拠して、はく離試験を行い、はく離強さを測定した。サンプルは、大きさ100mm×10mm、厚さ5mmのものを用い、常温、120℃または190℃の雰囲気中に1時間放置した後180度の角度になるようにし、はく離試験に供した。はく離速度は、50mm/minとし、はく離面は、A層とB層の界面とした。室温または120℃の雰囲気中に供したサンプルのはく離試験のはく離強さにより、接着性を評価した。また、190℃の雰囲気中に供したサンプルのはく離試験のはく離強さにより、リサイクル性を評価した。前記はく離強さが、1N/cm以下であったものを○、1N/cmより大きかったものを×とした。

【0181】(2) 耐溶剤性

大きさ10mm×10mm、厚さ5mmのサンプルを室温でトルエンおよびメチルエチルケトンに10分間浸せきした後、取り出して外観の状態を目視により観察し、耐溶剤性を評価した。B層の溶出が見られたものを×、

見られなかったものを○とした。

【0182】(3) 耐疲労性

厚さ5mmのJIS-K-6251、3号形ダンベル形状サンプルを用いて定歪み疲労試験を行った。定歪み疲労試験の条件は、100%歪み、常温、24時間とした。その後、400rpmの条件で繰り返し疲労試験を行い、耐疲労性を評価した。

【0183】結果を第4表に示す。本発明のゴム積層体は、室温および120℃においては接着性に優れ、190℃においては熱可逆架橋ゴム層と加硫ゴム層の界面で容易にはく離することができることが分かる(実施例1~30)。従って、本発明のゴム積層体は、熱可逆架橋ゴム層または加硫ゴム層が摩耗、破損等した場合には、加熱することにより容易に両層をはく離することができるので、リサイクル性に優れる。これは、熱可逆架橋ゴムの熱可逆架橋ゴムの原料に用いられるゴムと、加硫ゴム層のゴムとが同種の場合(実施例1~4、10、14~16および18~23)だけでなく、異種の場合(実施例5、11~13、17および24~30)においても同様であり、熱可逆架橋ゴムの熱可逆架橋ゴム組成物が熱可逆架橋ゴム以外のゴムを一部含有する場合においても同様である(実施例6~9)。また、上記のことは、本発明のゴム積層体を調製する際に、未加硫の加硫ゴム組成物を用いた場合(実施例1、11、14、21および24)においても、加硫後の加硫ゴム組成物を用いた場合(実施例2~10、12、13、15~20、22、23および25~30)においても、同様に言えることであった。

【0184】これに対して、熱可逆架橋ゴム組成物を用いないゴム積層体は、120℃の接着性、耐溶剤性および耐疲労性に劣るか(比較例1および2)、リサイクル性に劣るか(比較例3および4)のいずれかであった。

【0185】

【表7】

第4表(その1)

		比較例				実施例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
A層およびC層 (加硫ゴム組成物)	IR	100	100	100		100	100	100	
	SBR				100				100
	カーボンブラック				50				50
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
	アロマオイル				30				30
	老化防止剤				2				2
	硫黄 加硫促進剤	2.1 1	2.1 1	2.1 1	2.1 1	2.1 1	2.1 1	2.1 1	2.1 1
A層およびC層(加硫ゴム組成物)の プレス前状況		未加硫	加硫	加硫	加硫	未加硫	加硫	加硫	加硫
B層(熱可逆架橋ゴ ム組成物またはゴム 組成物)	IR	100	100	100		100	100		
	水素結合化IR								
	オニウム塩化IR								
	SBR				100				
	SEBS							100	
	水素結合化SBR				50				100
	カーボンブラック				3				50
	亜鉛華	3	3	3	3				
接着性	室温(N/cm)	24.7	15.4	21.6	13.8	33.0	22.5	21.8	22.3
	120℃(N/cm)	6.3	3.4	10.8	8.6	21.5	15.4	13.9	16.8
リサイクル性	190℃(N/cm)	0.4	0.3	9.7	7.7	0.5	0.4	0.4	0.3
	評価	○	○	×	×	○	○	○	○
耐溶剤性		×	×	○	○	○	○	○	○
		×	×	○	○	○	○	○	○
耐疲労性		×	×	○	○	○	○	○	○
		×	×	○	○	○	○	○	○

【0186】

【表8】

61  
 第4表 (その2)

62

		実 施 例					
		5	6	7	8	9	10
A層およびC層 (加硫ゴム組成物)	IR	100	100	100	100	100	100
	SB R		50	50	50	50	50
	カーボンブラック						
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
	アロマオイル		30	30	30	30	30
	老化防止剤		2	2	2	2	2
	硫黄	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
A層およびC層 (加硫ゴム組成物) の プレス前状況	加硫						
	加硫						
	加硫						
	加硫						
	加硫						
	加硫						
	加硫						
	加硫						
B層 (熱可逆架橋ゴ ム組成物またはゴム 組成物)	IR	100					
	水素結合化IR						
	オニウム塩化IR						
	フェル-アルゲル化IR						
	SB R		5	30		40	100
	SEBS				10		
	水素結合化SB R		95	70	90	60	
	カーボンブラック		50	50	50	50	
	亜鉛華						
	ステアリン酸						
	老化防止剤		2	2	2	2	
接着性	室温 (N/cm)	20.5	21.6	20.5	20.8	12.8	23.0
	120℃ (N/cm)	16.4	16.5	15.5	17.5	14.8	18.0
リサイクル性	190℃ (N/cm)	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.4
	評価	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性		○	○	○	○	○	○
耐疲労性		○	○	○	○	○	○

【0187】

【表9】

第4表(その3)

		実 施 例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
A層およびC層 (加硫ゴム組成物)	IR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	SBR										
	カーボンブラック			50			50	50	50	50	50
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	アロマオイル			30			30	30	30	30	30
	老化防止剤			2			2	2	2	2	2
硫黄		2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
加硫促進剤		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A層およびC層(加硫ゴム組成物)のプレス前状況		未加硫	加硫	加硫	未加硫	加硫	加硫	加硫	加硫	加硫	加硫
B層 (熱可逆架橋ゴム組成物またはゴム組成物)	エステル形成ゴム	100	100	100	100	100	100				
	ヘキサメチルエステル形成ゴム							100			
	アイオノン形成ゴム								100		
	ウレタン形成ゴム									100	
	アズクトン・フェノール付加ゴム										100
	ニトロソニ量体形成ゴム										50
	カーボンブラック			50			50	50	50	50	50
亜鉛華				3			3	3	3	3	3
ステアリン酸				1			1	1	1	1	1
老化防止剤				2			2	2	2	2	2
接着性		室温(N/cm)	33.2	22.6	22.3	24.8	22.8	22.5	22.6	21.5	21.8
		120℃(N/cm)	21.5	16.4	16.7	15.9	15.9	16.7	16.7	15.4	17.6
リサイクル性		190℃(N/cm)	0.4	0.4	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.3	0.2
		評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性			○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐疲労性			○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0188】

\* \* 【表10】

第4表(その4)

		実 施 例									
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
A層およびC層 (加硫ゴム組成物)	IR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	SBR										
	カーボンブラック			50			50	50	50	50	50
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	アロマオイル			30			30	30	30	30	30
	老化防止剤			2			2	2	2	2	2
硫黄		2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
加硫促進剤		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A層およびC層(加硫ゴム組成物)のプレス前状況		未加硫	加硫	加硫	未加硫	加硫	加硫	加硫	加硫	加硫	加硫
B層 (熱可逆架橋ゴム組成物またはゴム組成物)	エステル形成ゴム	100	100	100	100	100	100				
	ヘキサメチルエステル形成ゴム							100			
	アイオノン形成ゴム								100		
	ウレタン形成ゴム									100	
	アズクトン・フェノール付加ゴム										100
	ニトロソニ量体形成ゴム										50
	カーボンブラック			50			50	50	50	50	50
亜鉛華				3			3	3	3	3	3
ステアリン酸				1			1	1	1	1	1
老化防止剤				2			2	2	2	2	2
接着性		室温(N/cm)	32.3	22.3	22.7	20.9	23.8	22.9	19.6	22.3	21.9
		120℃(N/cm)	21.5	15.4	16.8	13.9	13.9	16.8	14.4	16.5	15.5
リサイクル性		190℃(N/cm)	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3
		評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性			○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐疲労性			○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0189】

【発明の効果】本発明のゴム積層体は、一部に摩耗や破損が生じた場合に、その部分のみを容易に交換できるゴム構造体に好適に用いられる。また、本発明のゴム構造体は、自動車用タイヤを初めとして、自動車、航空機、

医療等の広範な分野において、ゴムが少なくとも一部に用いられているあらゆるゴム製品に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のゴム積層体の一例の断面図である。



(34)

特開2001-96671

【図1】

A層
B層
C層

---

フロントページの続き

(72)発明者 芦浦 誠

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内

Fターム(参考) 4F100 AK12 AK28 AK29 AL06A

AN00A AN00B AN02 BA02

BA03 BA06 EJ05A EJ06B

GB31 GB32 GB66 JK06